Beiträge zur Analyse der Kohlehydrate des Bierextraktes. □□

P. Beyersdorfer.

Beiträge zur Analyse der Kohlehydrate des Bierextraktes.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) □□□□□□ genehmigte Dissertation. □□□□□□

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Paul Beyersdorfer

aus Coburg.

Referent:
Prof. Dr. Carl J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1912.

München 1912.
K. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Meiner Mutter in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0064

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner aufrichtig herzlich zu danken für die mir so reichlich zuteil gewordene Anregung und Unterstützung.

Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, einige Beiträge zu der heute noch recht komplizierten und wenig exakten Analyse der Kohlehydrate des Bierextraktes zu liefern. Diese Kohlehydrate sind wesentlich das Resultat des diastasischen Abbaues der Gersten- bezw. Malzstärke und der darauffolgenden teilweisen Vergärung dieser Abbauprodukte durch Hefe in Haupt- und Nachgärung. In chemischer wie physikalischer Beziehung sind diese Produkte sehr nahe verwandt; als Komplikation der Analyse kommt noch hinzu, dass sie begleitet sind von einer Reihe anderer Körper, die aus den Rohmaterialien stammen und der exakten Analyse auch schwer zugänglich sind; ferner, dass unsere Untersuchungsmethoden der Kohlehydrate, schon wenn es sich nur um ein Gemisch von zwei Vertretern dieser Körperklasse handelt, wenig zuverlässige Werte liefern, wenn nicht ganz im Stich lassen. Ein weiterer, die Analyse erschwerender Faktor ist die grosse Empfindlichkeit der Kohlehydrate chemischen Agenzien gegenüber.

An Kohlehydraten enthält der Bierextrakt:

1. Dextrine, a) Achrodextrine.
2. Bisaccharide, a) Isomaltose?, b) Maltose.
3. Monosaccharide: a) Dextrose, b) Laevulose, wovon die Anwesenheit der letzteren wegen ihrer Schwervergärbarkeit wahrscheinlicher ist.

Die Dextrine nehmen bekanntlich eine Grenzstellung ein zwischen Kolloiden und Kristalloiden. Darum habe

ich versucht, durch Dialyse und durch Ultrafiltration eine Trennung der Dextrine von den Sacchariden zu bewirken. Weiterhin habe ich mein Augenmerk auf die bisher üblichen Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden der Kohlehydrate gerichtet: die Bestimmung der Polarisation und der Reduktion.

Die Polarisation des Bierextraktes wird erschwert durch die dunkle Färbung, welche sich häufig durch Tannin und Bleiessig nicht hinreichend beseitigen lässt. Deshalb stellte ich Versuche über ein geeignetes Entfärbungsmittel zum Zwecke der Polarisation an.

Ferner unterzog ich die üblichen Methoden zur Bestimmung der Kupferreduktion einer Nachprüfung, sowie die von K j e l d a h l angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung zweier Zuckerarten nebeneinander.

Aus diesen Untersuchungen resultierte:

1. die von mir angegebene Titrationsmethode zur Bestimmung des Reduktionsvermögens, erhalten durch Kombination der K j e l d a h l schen mit der B e r t r a n d schen Methode;
2. eine Methode, das Vorhandensein zweier oder mehrerer reduzierender Substanzen in einer Lösung überhaupt nachzuweisen;
3. der Beweis — theoretisch und experimentell —, dass K j e l d a h l s Methode zur Bestimmung zweier Zuckerarten nebeneinander keine brauchbaren Werte liefern kann bezw. liefert;
4. eine Näherungsmethode zur quantitativen Bestimmung zweier Zuckerarten nebeneinander bei gleichzeitiger Anwesenheit von nicht reduzierender, optisch inaktiver Substanz.

Zwecks Trennung der Kohlehydrate des Bierextraktes stellte ich Untersuchungen an über die Beziehungen zwischen ihrer Drehung, ihrer Reduktion und ihrer Vergärbarkeit. Will man mit Säuren invertierten Bierextrakt

zur Vergärung bringen, so ist es notwendig, nach der Inversion die Säure wieder zu entfernen. Daher wählte ich zur Inversion die leicht zu entfernende Schwefelsäure. Zur Fällung der Schwefelsäure verwandte ich suspendiertes Bariumkarbonat. Dabei zeigte sich, dass ein geringer Überschuss des schwach alkalisch reagierenden Bariumkarbonates eine Verminderung der Drehung des Inversionsproduktes bewirkt.

Da aus den Untersuchungen sich ergeben hatte, dass der vergärbare Anteil des Bierextraktes (Maltose) sich nicht — wie man annehmen konnte — unter Zuhilfenahme von Drehung, Reduktion und Inversion einwandfrei bestimmen lässt, arbeitete ich die günstigsten Bedingungen aus zur Bestimmung der vergärbaren Substanz auf direktem Wege durch Hefegärung.

Experimenteller Teil.

Dialyse des Bierextraktes

Ich habe zunächst versucht, die hochmolekularen Kohlehydrate des Bierextraktes von den niedermolekularen mittels Dialyse zu trennen. Reinke sowohl wie Lintner und Düll hatten schon früher den Bierextrakt der Dialyse unterworfen, wohl zu dem nämlichen Zweck, aber nicht systematisch: ohne Variierung der für diese Dialyse wesentlichen Faktoren: Zeit, Temperatur, Membran. Es wurde nun versucht, festzustellen, ob durch einfache, jedem leicht mögliche Variierung der genannten Faktoren eine brauchbare Trennung der Bestandteile des Bierextraktes durch Dialyse überhaupt erzielt werden kann und welche einfachen Gesetzmässigkeiten bei einer solchen Dialyse obwalten.

I.

Dialyse durch eine Pergamentpapiermembran bei Zimmertemperatur.

Zum Zweck der Dialyse wurden 2 Liter dunkles Münchener Bier auf dem Wasserbad auf etwa ein Viertel ihres Volumens eingedampft, so dass schliesslich das Eingedampfte das spezifische Gewicht $s = 1{,}099$ besass, entsprechend 25,7 Volumprozent Trockensubstanz (Trs.). Hiervon wurden 400 cm^3, enthaltend 102,8 g Trs., der Dialyse unterworfen. Als Dialysationsflüssigkeit dienten

800 cm³ destilliertes Wasser. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur, etwa 19° C, ausgeführt. Um den Bierextrakt*) gegen Infektion zu schützen, wurden diesem wie auch dem Wasser je 10 cm³ Äther zugesetzt.

1. Dialysat.

Nach 24stündiger Dauer der Dialyse wurde das erste Dialysat entfernt. Von den 800 cm³ des angewendeten Wassers waren 150 cm³ durch die Membran diffundiert.

a) Bestimmung der Trockensubstanz.

Das Dialysat wurde auf dem Wasserbad eingedampft auf 250 cm³ vom zpezifischen Gewicht s = 1,0247, entsprechend 6,32 Volumprozent Trs. Mithin waren 15,8 g Trs. in das Dialysat diffundiert.

b) Bestimmung des Aschegehaltes.

50 cm³ des auf 250 cm³ konzentrierten Dialysates wurden zur Aschebestimmung verwendet. Sie enthielten 0,2518 g Asche, woraus folgt, dass 7,97% der ins Dialysat übergegangenen Trockensubstanz aus nicht flüchtiger anorganischer Substanz bestehen. Bezogen auf die gesamte der Dialyse unterworfenen Trockensubstanz (102,8 g), macht die Asche des 1. Dialysates rund 1,26% aus.

c) Bestimmung der reduzierenden Substanz als Maltose.

Die Bestimmung der Reduktion wurde nach der Weinschen Vorschrift unter Benützung der Weinschen Tabelle ausgeführt. Es wurden stets Kontrollbestimmun-

*) Unter „Bierextrakt“ ist stets eine Lösung des Extraktes in Wasser zu verstehen.

gen vorgenommen. Als Maximaldifferenz zwischen zwei Parallelbestimmungen wurden 2 mg zugelassen.

10 cm^3 des konzentrierten Dialysats wurden auf 100 cm^3 mit Wasser aufgefüllt und hiervon je 25 cm^3 zur Bestimmung des Reduktionsvermögens verwendet. Es wurden gefunden 0,0610 g reduzierender Substanz, berechnet als Maltose, entsprechend 38,6% der ins Dialysat übergegangenen Trockensubstanz oder rund 6,1% der der Dialyse unterworfenen Trockensubstanz. Der Einfachheit halber soll fürderhin — auch in den Tabellen — die ins Dialysat übergegangene Trockensubstanz als die „jeweilige Trs." und die der Dialyse unterworfene Trokkensubstanz als „Gesamt-Trs." bezeichnet werden.

d) Darstellung und Charakterisierung der Osazone.

Aus dem Dialysat wurden nach der Vorschrift von E. Fischer*) die Osazone hergestellt.

Ich erhielt ein in heissem Wasser lösliches und ein in heissem Wasser unlösliches Osazon. Nach 5maligem Umkristallisieren, Trocknen im Vakuumtrockenschrank nach Soxhlet und Erkaltenlassen im Exsikkator über Schwefelsäure hatte das im heissen Wasser unlösliche Osazon einen Schmelzpunkt von 203° bis 204° C, das in heissem Wasser lösliche Osazon einen Schmelzpunkt von 135° C. Der Zersetzungspunkt beider Osazone lag dicht beim Schmelzpunkt.

Zusammenstellung der Resultate.

Ins 1. Dialysat waren übergegangen:

a) 15,8 g Trs., entsprechend 15,4% der ges. Trs.

b) Diese Trs. enthielt: 6,1 g reduzierende Substanz, berechnet als Maltose, entsprechend 38,6% der jew. Trs. und 6,1% der ges. Trs.

*) Berichte 1884: 17,583; 1887: 20,831.

c) 1,259 g Asche, entsprechend 7,97 % der jew. Trs. oder 1,26 % der ges. Trs.

d) Isoliert wurde ein in heissem Wasser unlösliches Osazon vom Schmelzpunkt 203 °—204 °, welches man wohl als Phenyldextrosazon ansprechen darf, obwohl Phenyllävulosazon den gleichen Schmelzpunkt und dieselbe Unlöslichkeit in heissem Wasser aufweist;*) ferner ein in heissem Wasser lösliches Osazon vom Schmelzpunkt 135 °. Letzteres dürfte wohl, trotz des 5 maligen Umkristallisierens, noch durch Spuren verunreinigtes Maltosazon (Schmelzpunkt 190 ° C) oder Isomaltosazon **) (Schmelzpunkt 150 ° C) sein. Ich neige mehr dazu, es als Isomaltosazon anzusprechen, da ich eine so starke Schmelzpunktserniedrigung durch Spuren einer Verunreinigung — und nach der Behandlung des Osazons können nur noch Spuren vorhanden sein — für nicht gut möglich halte.

Die Menge des in heissem Wasser unlöslichen Osazons war kleiner als die des in heissem Wasser löslichen Osazons.

e) Alkohol erzeugte im Dialysat eine Fällung von Dextrin.

2. Dialysat.

Von den 800 cm³ des zur Dialyse neu vorgelegten Wassers waren nach 24 Stunden 110 cm³ durch die Membran diffundiert. Eingedampft auf 150 cm³ zeigte das Dialysat das spezifische Gewicht s = 1,0257 entsprechend 6,58 Volumprozent Trockensubstanz. Die Untersuchung des Extraktes ergab, dass ins 2. Dialysat übergegangen waren:

*) E. Fischer, Berichte 1884: 17,579.
**) „ „ 1890: 23,3600.

a) 9,87 g Trs., entsprechend 9,87 % der ges. Trs.
b) 3,8197 g reduzierende Substanz, entsprechend 38,7 % der jew. Trs. oder 3,82 % der ges. Trs.
c) 0,6156 g Asche, entsprechend 6,27 % der jew. Trs. oder 0,62 % der ges. Trs.
d) Von einem in heissem Wasser unlöslichen Osazon wurden nur Spuren erhalten, das in Wasser lösliche Osazon hatte den Schmelzpunkt 120°—122°.
e) Auf Zusatz von Alkohol trat eine Fällung von Dextrin ein.

3. Dialysat.

Nach 48 stündiger Dialyse waren von den angewandten 800 cm³ Wasser 130 cm³ durch die Membran diffundiert. Auf 150 cm³ konzentriert, hatte das Dialysat das spez. Gew. s = 1,0277, entsprechend 7,09 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 10,635 g Trs., entsprechend 10,64 % der ges. Trs.
b) 3,9988 g reduzierende Substanz, entsprechend 37,6 % der jew. Trs. oder 4 % der ges. Trs.
c) 0,3924 g Asche, entsprechend 3,69 % der jew. Trs. oder 0,39 % der ges. Trs.
d) Es wurde nur ein in heissem Wasser lösliches Osazon vom Schmp. 123—125° C erhalten.
e) Mit Alkohol Dextrinfällung.

4. Dialysat.

Nach weiteren 48 Stunden waren von 800 cm³ Wasser 95 cm³ durch die Membran diffundiert. Das auf 150 cm³ eingedampfte Dialysat hatte das spez. Gew. s = 1,019, entsprechend 4,84 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 7,26 g Trs., entsprechend 7,26 Vol. % der ges. Trs.
b) 2,532 g reduzierende Substanz, entsprechend 34,90% der jew. Trs. oder 2,53% der ges. Trs.
c) 0,1308 g Asche, entsprechend 2,94% der jew. Trs. oder 0,21% der ges. Trs.
d) Es wurde ein in heissem Wasser lösliches Osazon vom Schmp. 131—132° C erhalten.
e) Mit Alkohol Dextrinfällung.

5. Dialysat.

Nach 48 Stunden waren von den vorgelegten 800 cm^3 Wasser 85 cm^3 durch die Membran diffundiert. Eingedampft auf 150 cm^3 hatte das Dialysat das spez. Gew. s = 1,0137, entsprechend 3,475 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 5,215 g Trs., entsprechend 5,21% der ges. Trs.
b) 1,602 g reduzierende Substanz, entsprechend 30,73% der jew. Trs. oder 1,60% der ges. Trs.
c) 0,1308 g Asche, entsprechend 2,51% der jew. Trs. oder 0,13% der ges. Trs.
d) Ein reines, kristallisierendes Osazon konnte nicht mehr erhalten werden.

6. Dialysat.

Nach 48 Stunden waren von den vorgelegten 800 cm^3 Wasser 65 cm^3 durch die Membran diffundiert. Das Dialysat wurde eingedampft auf 150 cm^3 vom spez. Gew. s = 1,0103, entsprechend 2,60 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 3,9 g Trs., entsprechend 3,9% der ges. Trs.
b) 1,17 g reduzierende Substanz, entsprechend 30,0% der jew. Trs. oder 1,17% der ges. Trs.
c) 0,0840 g Asche, entsprechend 2,15% der jew. Trs. oder 0,08% der ges. Trs.

7. Dialysat.

Nach 72 Stunden waren von den 800 cm^3 Wasser 65 cm^3 durch die Membran diffundiert. Eingedampft auf 150 cm^3 hatte das Dialysat das spez. Gew. s = 1,0117, entsprechend 2,95 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 4,425 g Trs., entsprechend 4,42% der ges. Trs.
b) 1,221 g reduzierende Substanz, entsprechend 27,59% der jew. Trs. oder 1,22% der ges. Trs.
c) 0,0636 g Asche, entsprechend 1,81% der jew. Trs., oder 0,06% der ges. Trs.

Die zu dialysierende Lösung war nunmehr so verdünnt worden, dass die Dialyse nur noch sehr langsam verlief. Der Dialysationsrückstand wurde deshalb konzentriert und dann weiter der Dialyse unterworfen. Auf der Membran des Dialysators hatte sich ein Bodensatz gebildet, der in Natronlauge wie auch in Eisessig löslich war, demnach wohl als Eiweiss angesprochen werden kann.

8. Dialysat.

Nach 72 Stunden waren von den 1000 cm^3 des vorgelegten Wassers 190 cm^3 durch die Membran diffundiert. Das Dialysat war, obwohl Äther als Antiseptikum verwendet wurde, getrübt von einer kleinen, zitronenförmigen, apiculatesähnlichen Hefe. Es wurde eingedampft auf 150 cm^3 vom spez. Gew. s = 1,0229, entsprechend 5,86 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 8,79 g Trs., entsprechend 8,79% der ges. Trs.
b) 2,241 g reduzierende Substanz, entsprechend 25,5% der jew. Trs. oder 2,24% der ges. Trs.
c) 0,1032 g Asche, entsprechend 1,174% der jew. Trs. oder 0,10% der ges. Trs.

9. Dialysat.

Nach 72 Stunden waren von den 1000 cm^3 Wasser 90 cm^3 durch die Membran diffundiert. Eingedampft auf 150 cm^3, hatte das Dialysat das spez. Gew. s = 1,0114, entsprechend 2,88 Vol. % Trs.

Ergebnis der Analyse:

a) 4,32 g Trs., entsprechend 4,32% der ges. Trs.

b) 1,056 g reduzierende Substanz, entsprechend 24,45% der jew. Trs. oder 1,06% der ges. Trs.

c) 0,0483 g Asche, entsprechend 1,144% der jew. Trs. oder 0,05% der ges. Trs.

Rückstand.

Der Rückstand wurde zunächst vom Bodensatz, bestehend aus Eiweiss, befreit; dann wurde er auf 250 cm^3 eingedampft und analysiert.

Ergebnis der Analyse:

a) 29,5 g Trs., entsprechend 29,5% der ges. Trs.

b) 3,42 g reduzierende Substanz, entsprechend 11,60% der jew. Trs., oder 3,42% der ges. Trs.

c) 0,04 g Asche, entsprechend 0,135% der jew. Trs. oder 0,04% der ges. Trs.

d) Osazone wurden nicht erhalten.

e) Die Pentosanbestimmung nach Tollens ergab 3,42 g Pentosane, entsprechend 8,2% der jew. Trs. oder 2,42% der ges. Trs.

Das Gesamtergebnis dieses Versuchs ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle zur Dialyse bei Zimmertemperatur.

Dialysat Nr.	Zeit in Tg.	Trockensubstanz		Reduzierende Substanz als Maltose			Asche			Schmelzpunkt und Löslichkeit der Osazone
		in gr	in % d. ges. Trs.	in gr	in % d. jew. Trs.	in % d. ges. Trs.	in gr	in % d. jew. Trs.	in % d. ges. Trs.	
1.	1.	15.800	15.8	6.1000	38.6	6.10	1.2590	7.97	1.26	in heiss. Wasser unlösl.: Schmp. 203°–204° C. in heissem Wasser löslich. Schmp. 135° C.
2.	1.	9.870	9.9	3.8197	39.7	3.82	0.6156	6.27	0.62	in heissem Wasser unlöslich: Spur. in heiss. Wasser löslich: Schmp. 120°–122° C.
3.	2.	10.635	10.6	3.9988	37.6	4.00	0.3924	3.69	9.39	in heiss. Wasser löslich: Schmp. 123°–125° C.
4.	2.	7.260	7.3	2.5320	34.9	2.53	0.2124	2.94	0.21	in heiss. Wasser löslich: Schmp. 131°–132° C.
5.	2.	5.210	5.2	1.6029	30.7	1.60	0.1308	2.51	0.13	—
6.	2.	3.900	3.9	1.1700	30.0	1.17	0.0840	2.15	0.08	—
7.	3.	4.425	4.4	1.2210	27.6	1.22	0.0636	1.81	0.06	—
8.	3.	8.790	8.8	2.2410	25.5	2.24	0.1032	1.174	0.10	—
9.	3.	4.320	4.3	1.0563	24.5	1.06	0.0483	1.144	0.05	—
Rückstand	—	29.500	29.5	3.4200	11.6	3.42	0.0400	0.135	0.04	—
Summe	19.	99.710	99.7	27.1605		27.16	2.9493		2.94	

Ergebnis des Versuchs:

1. Unter den angewandten Bedingungen lassen sich die Dextrine nicht vom Zucker trennen.

2. Das Reduktionsvermögen der einzelnen Dialysate nimmt langsam aber stetig ab: von fast 40% des ersten Dialysates zu 25% des letzten, während das Reduktionsvermögen des Rückstandes nur noch etwa 10% beträgt. Dies erklärt sich daraus, dass die nieder-molekularen Stoffe mit grossem Reduktionsvermögen (die Zuckerarten) schneller diffundieren als die höher-molekularen Körper mit geringem Reduktionsvermögen (die Dextrine).

3. Die im Bierextrakt vorhandene Dextrose geht fast vollständig ins 1. Dialysat über. Im 3. Dialysat ist mittels der Phenylhydrazinreaktion keine Dextrose*) mehr nachzuweisen.

4. Die anorganische Substanz diffundiert unter gleichen Bedingungen in abnehmender geometrischer Progression (vom Quotienten $q = {}^1/_2$) ins Dialysat. Dies ist ohne weiteres aus der Tabelle ersichtlich, am schönsten daraus, dass der Dialysationsrückstand ebensoviel Asche lieferte wie das letzte (9.) Dialysat.

5. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit gilt für die Trockensubstanz; folgende Quotienten mögen dies erläutern. Es wurden die Dialysate 3—6 zum Beispiel herangezogen, weil für diese die Dauer der Dialyse die gleiche war: 2 Tage.

a) $$\frac{\text{Trs. von Dialysat 4}}{\text{Trs. von Dialysat 3}} = \frac{7{,}3}{10{,}6} = 0{,}69$$

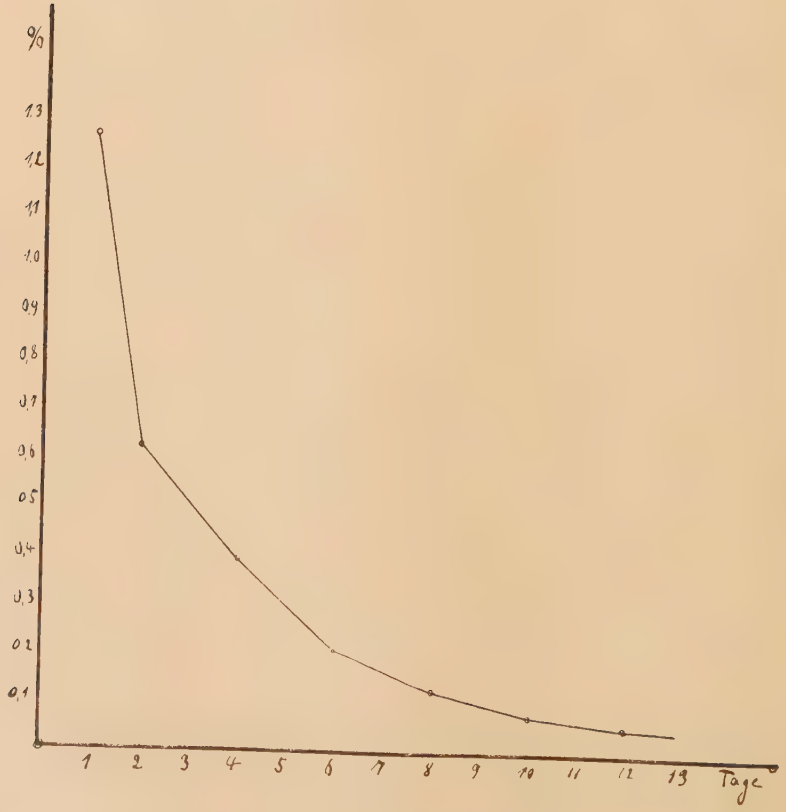
b) $$\frac{\text{Trs. von Dialysat 5}}{\text{Trs. von Dialysat 4}} = \frac{5{,}2}{7{,}3} = 0{,}715$$

*) Die im Bier vorhandene Dextrose kann nur bei der Nachgärung entstehen. Nach der Ansicht von Düll (Chem. Zeitung 1892, 1180) entsteht sie durch Einwirkung von Maltase auf Maltose.

c) $$\frac{\text{Trs. von Dialysat 6}}{\text{Trs. von Dialysat 5}} = \frac{3{,}9}{5{,}2} = 0{,}75$$

Die unter 4 und 5 angeführten Regelmässigkeiten kann man benutzen um zu berechnen, nach wieviel Dialysaten unter stets gleichen Bedingungen eine Dialyse für einen bestimmten Zweck als praktisch beendet betrachtet werden kann.

In nebenstehender Kurve ist die Diffusion der anorganischen Substanz, ausgedrückt in Prozenten der Gesamttrockensubstanz, graphisch dargestellt.



II.

Dialyse durch eine Pergamentpapiermembran in der Hitze.

Ein Hauptzweck dieses Versuches war, die Dialysationsgeschwindigkeit zu bestimmen, d. h. die Zeit, während welcher von einer angewandten Menge Extrakt ein gewisser Prozentsatz durch die Membran diffundiert ist. In der Hitze wurde dialysiert, um diese Geschwindigkeit zu erhöhen und um zu verhindern, dass durch Bakteriengärungen der Extrakt verändert würde.

Ein Quantum Bier wurde eingedampft bis zu einer Konzentration von 23,52 Volumprozent Trockensubstanz. Hiervon wurden 125 cm^3, entsprechend 29,4 g Extrakt, der Dialyse unterworfen. Als Dialysator diente ein kleines Becherglas mit abgesprengtem Boden, welches mit einer Membran von Pergamentpapier bespannt und in ein grösseres Becherglas gehängt wurde. Der ganze Apparat wurde in ein Wasserbad gestellt. Es wurde bei der Temperatur des siedenden Wassers dialysiert, von 3 zu 3 Stunden das Dialysat entfernt und durch destilliertes Wasser ersetzt. Von den einzelnen Dialysaten wurden Bestimmungen der Trockensubstanz und des Reduktionsvermögens nach Wein ausgeführt. Diese Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(Tabelle siehe nächste Seite.)

Erwähnt sei noch, dass in jedem der sechs Dialysate wie auch im Rückstand durch Alkoholfällung Dextrin nachgewiesen werden konnte und dass im 3. Dialysat mittels Phenylhydrazin keine Dextrose mehr festgestellt werden konnte. Ein Vergleich dieser Tabelle mit der vorigen zeigt, dass die Dialysationsgeschwindigkeit durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt wird.

Tabelle zur Dialyse in der Hitze.

Dialysat Nr.	Zeit in Stdn.	Jeweilige Trockensubst.		Reduzierende Substanz als Maltose			Bemerkungen
		in gr	in % d. ges. Trs.	in gr	in % d. ges. Trs.	in % d. jew. Trs.	
I.	3	4.52	15.4	1.510	5.1	19.6	dialysierte über Nacht bei Zimmertemperatur
II.	3	2.55	8.7	0.900	3.1	11.8	der z. dialysierende Extrakt war konzentriert worden
III.	3	4.77	16.2	1.864	6.3	24.4	dialysierte über Nacht bei Zimmertemperatur
IV.	3	1.92	6.5	0 744	2.5	9.7	
V.	3	2.88	9.8	0.822	2,8	10.8	
VI.	3	1,55	5.3	0.545	1.9	7.1	
Rückstand	—	10.86	37.0	1.872	6.4	24.6	
Summe	18	29.05	98.9	8.253	28.1	108.2	
Angewandter Bierextrakt	—	29.40	100.0	7.638	26.0	100.0	
Differenz	—	— 0.35	— 1.1	+0.615*)	+ 2.1*)	+ 8.2*)	

III.

Dialyse durch eine mit Tierkohle präparierte Membran.

Da es mir bisher nicht gelungen war, die Dextrine des Bierextraktes zurückzuhalten, versuchte ich, die Oberflächenenergie der Tierkohle mir zu diesem Zwecke nutzbar zu machen:

Der Dialysator wurde zunächst mit Pergamentpapier bespannt; auf die Bespannung wurde ein zäher Brei aus

*) Auf diese grossen Differenzen werde ich an geeigneter Stelle noch zurückkommen.

Tierkohle und Wasser in 2—3 mm dicker Schicht aufgetragen und hierüber wieder Pergamentpapier gespannt. Die Membran war nun fertig zur Dialyse.

Ein Versuch bei Zimmertemperatur zeigte, dass die Dialyse nur langsam vonstatten ging; doch zeigte nach zweitägiger Dialyse das vollkommen farblose Dialysat starkes Reduktionsvermögen.

Um die Dialyse zu beschleunigen, wurde ein weiterer Versuch mit einer derartig präparierten Membran bei etwa 80° C ausgeführt.

Die Dialysate waren farblos oder nur schwach gelblich gefärbt, beim Konzentrieren bräunten sie sich jedoch.

Es gelang auch nicht mit Hilfe dieser Membran die Dextrine zurückzuhalten. Das Reduktionsvermögen der Dialysate war wenig grösser als bisher.

Um einen Einblick zu bekommen, in welchem Verhältnis in den einzelnen Dialysaten die vergärbare Substanz zur unvergärbaren steht, wurden Gärversuche angestellt. Es wurden jedesmal 25 cm^3 des Extraktes von bekanntem Gehalt an Trockensubstanz und bekanntem Reduktionsvermögen mit untergäriger Bierhefe endvergoren.

Nach der Gärung wurde sowohl Trockensubstanz als auch Reduktionsvermögen bestimmt. Die bei der Gärung entwichene Kohlensäure wurde durch Wägen des Gärkolbens vor und nach der Gärung festgestellt. Durch Multiplikation der CO_2 in Gramm mit dem Faktor 2,25 wurden Näherungswerte für die vergorene Maltose berechnet.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

(Tabelle siehe nächste Seite.)

Die Gärversuche zeigen — siehe Zeile 5 —, dass die durch Hefe vergärbaren Anteile des Bierextraktes in gleichen Mengenverhältnissen durch die Membran dif-

Tabelle über die Gärversuche.

1.	Dialysat No.:	I.	II.	III.
2.	Trs. in gr vor der Gärung	1.29000	4.79000	5.43000
3.	Trs. in gr nach der Gärung	0.91224	3.50400	3.97656
4.	Vergorene Trs. in gr	0.37776	1.28600	1.45344
5.	Vergorene Trs. in % der ges. Trs.	29.3	26.8	26.8
6.	Red.-Subst. vor der Gärung	0.49407	1.76275	2.30 '30
7.	Red.-Subst. nach der Gärung	0.14167	0.76083	0.91360
8.	Differenz in gr	0.35240	1.00192	1.38870
9.	aus in % der Red.-Subst.	71.5	56.8	60.3
10.	6. und 7. in % der Trs.	27.3	20.9	25 6
11.	Bei der Gärung entstandene CO_2	0 13600	0.52560	0.62680
12.	Aus 11. in gr	0.30600	1.18260	1.14030
13.	berechnete in % der Red.-Subst.	61.9	67.1	61.3
14.	Maltose in % der Trs.	23.7	24.7	26.0

fundieren. Für den höheren Wert des 1. Dialysats möchte ich die Dextrose verantwortlich machen, die ja fast vollständig in dieses übergeht.

Ultrafiltration*) des Bierextraktes.

In der Zeitschrift für Kolloidchemie 8, 2 (1911) veröffentlicht A. Schoep eine Arbeit über Ultrafiltration ohne Druck. Das Prinzip der Bereitung der hierzu nötigen Ultrafilter ist kurz folgendes:

Aus Scherings Kollodium, welches in feuchten Platten in den Handel kommt, bereitet man sich eine 5 proz. Kollodiumlösung in Alkohol-Äther (Alkohol : Äther = 1 : 8). Um die Viskosität zu erhöhen, gibt man etwas Rizinusöl zu. Nun bereitet man eine Emulsion aus dieser Kollodiumlösung und Glyzerin. Zur Emulsion gibt man dann so lange Alkohol hinzu, bis jene gerade verschwindet. Die so vorbereitete Kollodiumlösung giesst man

*) Ausführlicheres hierüber: H. Bechhold, Koll.-Zeitschrift 2, 3

dann in gut gereinigte und getrocknete Reagensgläser von etwa 18 cm Länge und 3 cm Durchmesser. Hat man das Reagensglas mit dem Kollodium beschickt, so kehrt man es schnell um und giesst unter vorsichtigem Drehen das Kollodium wieder aus, und zwar möglichst rasch — um zu starke Verdunstung zu vermeiden —, so dass nur ein äusserst dünnes Häutchen von Kollodium zurückbleibt. Mit der Öffnung nach unten bewahrt man das Reagensglas mit dem Kollodiumhäutchen 24 Stunden bei Laboratoriumstemperatur auf, nimmt dann das Häutchen vorsichtig heraus und trocknet es 3—4 Stunden lang zwischen Filtrierpapier. Dann befestigt man das Säckchen an einem Glasrohr von entsprechender Weite und wäscht es gut mit destilliertem Wasser, um das im Kollodium äusserst fein suspendierte Glyzerin zu entfernen.

Das Filter ist jetzt fertig zum Gebrauch.

Durch Variieren der Glyzerinmenge erhält man Filter von kleinerer oder grösserer Porenweite: je mehr Glyzerin man anwendet, um so grösser werden die Poren.

Ich unterwarf den Bierextrakt der Ultrafiltration, um zu versuchen, das Dextrin von den Zuckern zu trennen. Da ja Dextrin mit einem Molekulargewicht von etwa 965 an der Grenze von Kolloiden und Kristalloiden steht *) — es passieren sogar kleine Mengen von Dextrin durch eine 10 proz. Gelatinegallerte —, verwandte ich zur Ultrafiltration das Filter mit der kleinsten Porenweite. Die zur Bereitung dieses Filters dienende Kollodiumlösung enthielt

5 % Pyroxylin,
4,375 % Rizinusöl,
3,125 % Glyzerin (s = 1,265).

Die Filtration ging äusserst langsam vonstatten.

*) Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie 1909, S. 154.

Im Filtrat war durch Alkoholfällung Dextrin nachzuweisen. Dieses Resultat erscheint allerdings nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass eben Dextrin, mit einem Molekulargewicht von etwa 965, an der Grenze von Kolloiden und Kristalloiden steht.

Nebenbei sei noch bemerkt, dass auch Hopfenbitterstoffe ins Filtrat gegangen waren.

Entfärbung des Bierextraktes zum Zwecke der Polarisation.

Wenn ich in den vorerwähnten Arbeiten Bierextrakt oder Dialysate desselben zum Zwecke der Bestimmung des Drehungsvermögens entfärben wollte mit Tannin und Bleiessig, so war das Resultat meistens ein ungenügendes: entweder war die Entfärbung zu gering, oder der Bruch war schlecht, so dass die Flüssigkeit stark opalisierte und trüb filtrierte, oder es traten beide Komponenten zu einem ungenügenden Resultat zusammen.

Aus diesem Grunde versuchte ich Tannin durch einen anderen Stoff zu ersetzen: als der geeignetste erwies sich eine kalt gesättigte Kochsalzlösung.

Chlornatrium gibt mit Bleiessig einen Niederschlag von $PbCl_2$, welcher die färbenden Bestandteile des Bierextraktes mit niederreisst. Wendet man Natriumchlorid im Überschuss an, so kann kein Bleiessig ins Filtrat gelangen und dort mit der Kohlensäure der Luft Karbonate bilden, welche zu Trübungen Anlass geben.

Wurden zu 30 cm^3 Bierextrakt 3 cm^3 des üblichen Bleiessigs und 3 cm^3 einer kalt gesättigten Kochsalzlösung gegeben und das Ganze mit Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt, so war die Entfärbung eine sehr weitgehende, der Bruch schön und das Filtrat blank.

Eine Änderung im Drehungsvermögen trat durch diese Behandlung nicht ein, wie sich durch Vergleichen

des Drehungsvermögens eines auf die angegebene Art entfärbten Bierextraktes mit einem mittels Tannin und Bleiessig entfärbten Bierextraktes ergab.

a) Bierextrakt, entfärbt mit Tannin und Bleiessig, drehte um

$$\left.\begin{array}{l} 8^0\,5' \\ 8^0\,4' \\ 8^0\,5' \end{array}\right\} 8^0\,4.7'$$

b) Bierextrakt, entfärbt mit Kochsalz und Bleiessig, drehte um

$$\left.\begin{array}{l} 8^0\,6' \\ 8^0\,4' \\ 8^0\,4' \end{array}\right\} 8^0\,4.7'$$

Wegen der schöneren und schnelleren Filtration dürfte demnach der Entfärbung mittels Kochsalz und Bleiessig der Vorzug zu geben sein, wofern man auf a cm^3 Bierextrakt verwendet

$\frac{a}{10}$ cm^3 einer kaltgesättigten Kochsalzlösung und

$\frac{a}{10}$ cm^3 des üblichen nach der Pharmakopoe bereiteten Bleiessigs.

Ueber die Bestimmung des Reduktionsvermögens.

Es ist schon verschiedentlich behauptet worden, die gewichtsanalytische Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Wein liefere keine hinreichend genauen Werte: diese seien zu niedrig. Die zuverlässigsten Resultate erzielt man mit Hilfe der Methode und der Tabellen von Kjeldahl. Bei der Kjeldahlschen Methode wird die grössere Genauigkeit erreicht auf Kosten der Zeit, die man zu einer Bestimmung benötigt. Da der Praktiker im allgemeinen massanalytische Methoden

den gewichtsanalytischen vorzieht, hat M. Gabriel Bertrand eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Reduktionsvermögens ausgearbeitet und diese, wie die Tabellen dazu, mitgeteilt im Bulletin de la société chemique, Mémoires 1906 III, Serie 35.

Die Werte, die man nach Bertrand erhält, sind wohl etwas höher als die nach Wein, aber doch niedriger als die nach Kjeldahl, und die Kjeldahlschen Werte entsprechen den wirklichen am besten.

Diese Behauptung stützt sich auf eine Reihe von Versuchen, die mit Bier und reiner Maltose ausgeführt wurden. Um eine für den Praktiker brauchbare, schnell und leicht auszuführende, aber doch zuverlässige und exakte Methode zu schaffen, habe ich die Kjeldahlsche Methode mit der Bertrandschen kombiniert.

Im folgenden sei diese kombinierte Methode mitgeteilt:

Man braucht zunächst folgende Lösungen:

1. 69,278 g $CuSO_4 + 5$ aq gelöst zu 1 Liter
2. 246 g Seignettesalz
   130 g Ätznatron } gelöst zu 1 Liter.
3. 50 g $Fe_2(SO_4)_3$
   200 g H_2SO_4 (rein konz.) } gelöst zu 1 Liter.
4. 5 g $KMnO_4$ gelöst in 1 Liter.

Die Reduktion führt man zweckmässig in einem 100 cm^3 fassenden Kolbchen mit engem langem Hals, der möglichst weit unten eine Marke bei 100 cm^3 hat, und konischem Bauch aus. Ferner braucht man eine Saugflasche von etwa 200 cm^3 Inhalt, sowie ein möglichst weites Zuckerröhrchen. Es empfiehlt sich, das Zuckerröhrchen folgendermassen zu präparieren:

Zunächst gibt man eine grössere durchlochte Glasperle in das Röhrchen, hierauf eine 3—5 mm hohe Schicht kleiner Glaskugeln, dann erst eine etwa 5 mm

hohe Schicht des gebräuchlichen Asbestes und schliesslich noch eine 1 mm dicke Schicht allerfeinsten suspendierten Asbestes. Wenn diese obere Schicht nach längerem Gebrauch verunreinigt ist, namentlich bei Reduktionsbestimmungen von Bier, Mehlauszügen usw. durch ausgeschiedenes Eiweiss und ähnliche Stoffe, ersetzt man sie durch eine neue. Ich habe mit einem einzigen, so präparierten Zuckerröhrchen schon über 150 Zuckerbestimmungen ausgeführt. Die Filtration ist eine äusserst schnelle: man kann kontinuierlich die zu filtrierende Flüssigkeit hinzugiessen, und dennoch wird keine Spur des Kupferoxyduls mit durchgerissen.

Ausführung der Bestimmung.

Man bringt in das 100 cm^3-Kölbchen 25 cm^3 der Zuckerlösung, die höchstens 1proz. sein darf, und gibt dann, je nach der Konzentration der Zuckerlösung, 15, 30 oder 50 cm^3 Fehlingsche Lösung (frisch bereitet) hinzu. Nun füllt man bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf, schüttelt gut um und bringt den Kolben in ein siedendes Wasserbad, so dass er ganz eintaucht. Nach genau 20 Minuten nimmt man das Kölbchen heraus, dekantiert vom abgeschiedenen Cu_2O durch das Zuckerröhrchen in die Saugflasche und zwar so, dass möglichst wenig vom Niederschlag auf das Filter kommt. Den Niederschlag im Kölbchen versetzt man mit lauwarmem Wasser, schüttelt um, lässt gut absitzen und dekantiert wie vorher. Den Niederschlag von Cu_2O im Kölbchen versetzt man nun — zweckmässig aus einer Spritzflasche — mit der wie angegeben bereiteten Lösung von Ferrisulfat, und zwar mit etwas mehr, als zum Lösen des Niederschlags erforderlich ist. Die Saugflasche wird entleert und gut ausgespült (3 mal mit Brunnenwasser, 2 mal mit destilliertem). Nun giesst man, ohne anfangs

zu saugen, die Lösung des Cu_2O in $Fe_2(SO_4)_3$ in das Zuckerröhrchen. Der vorher zugegebene Überschuss an $Fe_2(SO_4)_3$ löst nun die geringen Mengen von Cu_2O, die beim Dekantieren auf das Filter gekommen sind. Um eventuelle letzte am Rohre haftende Spuren von Cu_2O zu entfernen, spült man die Wandungen des Zuckerröhrchens mit etwas Ferrisulfatlösung ab. Das 100 cm³-Kölbchen spült man 4—5 mal mit warmem Wasser aus, welches man auch durch das Zuckerröhrchen giesst. Schliesslich spült man die Wandungen des letzteren noch 2 mal mit warmem Wasser nach. Die in der Saugflasche angesammelte Flüssigkeit wird mit der Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Farbenumschlag ist von grün über blaugrün und farblos nach rosa.

Durch Multiplikation der verbrauchten cm³ der $KMnO_4$-Lösung (a) mit deren Titer (i) erhält man sofort das Kupfer in g.

$$Cu = a \cdot i \text{ gr.}$$

Der Kjeldahlschen Tabelle entnimmt man dann den entsprechenden Wert für den Zucker.

Zur Einstellung der $KMnO_4$-Lösung nimmt man zweckmässig Ammoniumoxalat, $C_2H_2O_4 \cdot 2NH_3 - H_2O$, in schwefelsaurer Lösung.

Man wiegt ca. 0,2 g Ammoniumoxalat ab, löst es in Wasser, gibt etwa 1 cm³ konzentrierte H_2SO_4 hinzu, erhitzt auf ca. 80° C und titriert. Aus den folgenden Gleichungen, nach welchen der chemische Prozess verläuft, lässt sich leicht berechnen, wieviel Gramm Cu 1 cm³ der $KMnO_4$-Lösung entsprechen.

1. $Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + H_2O.$
2. $10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$
3. $5\,C_2H_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O.$

Man ersieht aus den Gleichungen, dass 1 Molekül Ammoniumoxalat (142,1 g) 2 Atomen Kupfer (127,2 g) entspricht.

$$[5\,(C_2H_2O_4 \cdot 2NH_3 + H_2O) \rightarrow 5\,C_2H_2O_4 \rightarrow 2\,KMnO_4 \rightarrow 10\,FeSO_4 \rightarrow 5\,Cu_2O \rightarrow 10\,Cu.]$$

Wurden c cm^3 der $KMnO_4$-Lösung zu n g Ammoniumoxalat verbraucht, so entspricht 1 cm^3 der Chamäleonlösung $\frac{n}{c}$ g Ammoniumoxalat. Mithin entspricht 1 cm^3 der Chamäleonlösung

$$i = \frac{127.2 \cdot n}{142.1 \cdot c} \text{ gr Cu.}$$

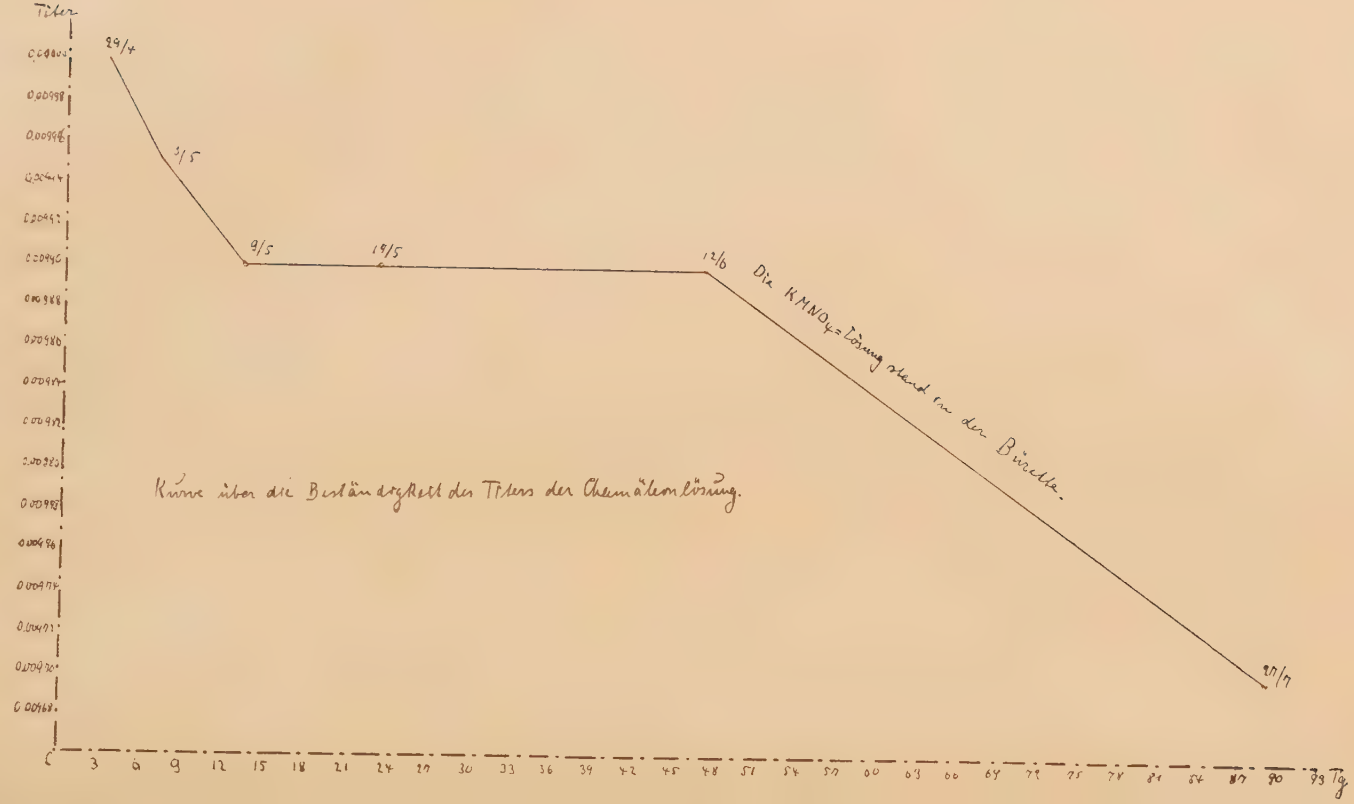
Werden 5 g $KMnO_4$ im Liter gelöst, so ist der Titer nahezu

$$i = 0.01$$

Wenn die $KMnO_4$-Lösung einmal 14 Tage alt ist und in einer gut verschlossenen dunklen Flasche aufbewahrt wird, bleibt der Titer 4—6 Wochen lang konstant. Aus der nebenstehenden Kurve ist die Veränderlichkeit des Titers ersichtlich. Auf der Abszisse wurde die Zeit in Tagen und auf der Ordinate der 10^5fache Wert des Titers abgetragen. Die Kurve gibt also die Veränderlichkeit des Titers in 100 000facher Übertreibung wieder.

Vorzüge der angegebenen Methode.

Der Übersicht halber sei hier eine Tabelle angegeben, welche veranschaulicht, wie die nach den verschiedenen Methoden für die Reduktion ermittelten Werte mit dem theoretischen übereinstimmen. Die Bestimmungen des Reduktionsvermögens wurden genau nach der jeweiligen Vorschrift ausgeführt, mit einer Maltoselösung, die in Bezug auf wasserfreie Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$,



Kurve über die Beständigkeit des Titers der Chamäleonlösung.

0,46113 prozentig war. Die spezifische Drehung der verwendeten Maltose war bei 17,5 ° C $[\alpha_D] = 137{,}56°$.

Wirklicher Maltosegehalt	0.46113 %	
Bestimmt nach Wein	0.44160 „	0.01953
„ „ Bertrand	0.44500 „	0.01613
„ „ Kjeldahl	0.45600 „	0.00513
„ „ der angegeb. Methode	0.45615 „	0.00498

Aus dieser Tabelle erhellt, dass die Werte, die nach der Kjeldahlschen und der angegebenen Methode ermittelt wurden, unter sich übereinstimmen, und dass beide dem wirklichen Wert am nächsten kommen. Der Kjehldahlschen Methode ist meines Erachtens die angegebene vorzuziehen, weil sie bei gleicher Genauigkeit in beträchtlich kürzerer Zeit auszuführen ist. Vor der Weinschen wie auch vor der Bertrandschen Methode hat die angegebene den Vorzug grösserer Genauigkeit bei geringerer bezw. derselben Zeitdauer.

Ein Nachteil der Kjeldahlschen Methode ist bei der angegebenen beseitigt: Je nach der Beschaffenheit des Glases setzt sich an den Wandungen des Kölbchens mehr oder weniger feinverteiltes Cu_2O so fest, dass es nicht herausgespült werden kann. Eine Federfahne lässt sich bei dem langhalsigen Kolben nicht anwenden. Es sind zwar nur Spuren von Cu_2O, die im Kolben haften bleiben, bei der angegebenen Methode werden sie aber herausgelöst.

Die angegebene Methode ist besonders geeignet, wenn man eine Serie von Bestimmungen des Reduktionsvermögens auszuführen hat: Zu n Zuckerbestimmungen braucht man (n + 1) 20 Minuten. Während der eine Kolben sich 20 Minuten im Wasserbad befindet, kann die vorhergehende Bestimmung bequem ausgeführt und die folgende bis zum Einsetzen ins Wasserbad vorbereitet werden.

Bei über 150 nach der angegebenen Methode ausgeführten Bestimmungen des Reduktionsvermögens betrug die Maximaldifferenz zwischen zwei Parallelbestimmungen 0,001 g Cu entsprechend 0,1 cm^3 der Chamäleonlösung.

Schliesslich sei noch der pekuniären Vorteile dieser Methode gedacht:

Man braucht nur ein Zuckerröhrchen, welches man zu Hunderten von Bestimmungen verwenden kann, da es nicht erhitzt wird, folglich auch nicht der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt ist. Ferner kommt das kostspielige Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Äther in Wegfall.

Bestimmung zweier Zuckerarten nebeneinander.

Gleichzeitig mit der Veröffentlichung seiner Methode zur Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Tabellen dazu hat Kjeldahl ein Verfahren angegeben, zwei verschiedene Zuckerarten quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Die Originalabhandlung ist zu finden:

Carlsberg Laboratoriets Meddelelser. 1895. 4.

Übersetzungen bezw. Auszüge hiervon:

Fresenius, Z. f. analyt. Chemie. 1896; 35, 346.
Z. f. d. ges. Brauwesen. 1895.
Chemiker-Zeitung 19. Rep. 218.
Chem. Zentralblatt 1895. VII². 665.

Im Originalbericht (nach Fresenius) heisst es:

Hat man ein Gemenge zweier Zuckerarten, so lässt sich aus dem gefundenen Cu die Menge beider Zucker berechnen. Die Art und Weise der Berechnung ergibt sich am besten aus folgendem Beispiel: 70,8 mg Dextrose und 110,2 mg Maltose lieferten unter Anwendung von 30 cm^3 Fehlingscher Lösung 258,5 mg Cu. Nach der Tabelle entsprechen den 258,5 mg Cu 140,2 mg Dextrose;

die 70,8 mg Dextrose haben also $\frac{258.5 \cdot 70.8}{140.2} = 130,5$ mg Cu geliefert. Den 258,5 mg Cu entsprechen andrerseits 222,8 mg Maltose. Demnach haben die 110,2 mg Maltose

$$\frac{258.5 \cdot 110.2}{222.8} = 127.9 \text{ mg Cu geliefert.}$$

$$130.5 + 127.9 = 258.4,$$

während 258,5 mg gefunden waren.

Die Bestimmung zweier Zucker nebeneinander geschieht in einfacher Weise, indem man zunächst das Reduktionsvermögen gegen 15 cm³ Fehlingscher Lösung feststellt, und alsdann unter Anwendung einer vielfachen (n) Menge Zuckerlösung eine Bestimmung unter Benutzung von 50 oder 100 cm³ Fehlingscher Lösung ausführt.

Es seien p und P die gefundenen Mengen Cu, d und D die korrespondierenden Mengen Dextrose und m und M die korrespondierenden Mengen Maltose. Bezeichnet man mit x und y die gesuchten Mengen Dextrose und Maltose, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\text{I.} \quad p = \frac{p}{d} x + \frac{p}{m} y$$

$$\text{II.} \quad P = \frac{P}{D} xn + \frac{P}{M} yn$$

aus welchen resultiert:

$$x = \frac{n \cdot m - M}{n\left(\frac{m}{d} - \frac{M}{D}\right)} \quad \text{und}$$

$$y = \frac{n \cdot d - D}{n\left(\frac{d}{m} - \frac{D}{M}\right)}$$

Soweit die Originalabhandlung.

Kjeldahls Gleichungen sind auf folgenden Schlüssen aufgebaut:

a) d mg Dextrose entsprechen p mg Cu

1 „ „ „ $\frac{p}{d}$ „ „

x „ „ „ $\frac{p}{d} x$ „ „

b) m mg Maltose entsprechen p mg Cu

1 „ „ „ $\frac{p}{m}$ „ „

y „ „ „ $\frac{p}{m} \cdot y$ „ „

c) $\frac{p}{d} x + \frac{p}{m} y = p.$

Ganz analog hat Kjeldahl seine zweite Gleichung aufgestellt:

α) nx mg Dextrose entsprechen $\frac{P}{D}$ nx mg Cu

β) ny mg Maltose entsprechen $\frac{P}{M}$ ny mg Cu

γ) $\frac{P}{D} nx + \frac{P}{M} ny = P.$

ad a) Nach Kjeldahls Schlussfolgerung entsprechen

x mg Dextrose $\frac{p}{d} x$ mg Cu

oder ganz analog

v mg Dextrose $\frac{p}{d} v$ mg Cu.

Nun kann aber auch v = nx sein, woraus folgt, dass nx mg Dextrose entsprechen

$$\frac{p}{d} nx \text{ mg Cu.}$$

Andrerseits — siehe unter α — entsprechen

$$\text{nx mg Dextrose} \qquad \frac{P}{D}\,\text{nx mg Cu.}$$

Nach der Schlussfolgerung, nach welcher Kjeldahl seine Gleichungen aufgestellt hat, ist das ausgeschiedene Cu dem reduzierenden Zucker proportional; oder mit anderen Worten: Gleiche Mengen Zucker reduzieren gleiche Mengen Kupfer.

Getreu dieser Schlussfolgerung wäre

$$\frac{p}{d}\,nx = \frac{P}{D}\,nx \quad \text{oder}$$

$$\frac{p}{d} = \frac{P}{D}.$$

Ganz analog erhält man

$$\frac{p}{m} = \frac{P}{M}.$$

Setzt man die Werte für $\frac{P}{D}$ und $\frac{P}{M}$ in die II. Kjeldahlsche Gleichung ein, so geht diese über in

$$P = \frac{p}{d} \cdot nx + \frac{p}{m}\,ny \quad \text{oder}$$

$$\frac{P}{n} = \frac{p}{d}\,x + \frac{p}{m}\,y.$$

Die Form dieser Gleichung zeigt deutlich ihre Identität mit der I. Kjeldahlschen Gleichung:

$$p = \frac{p}{d}\,x + \frac{p}{m}\,y.$$

Identische Gleichungen mit 2 Unbekannten können keine endlichen Werte für x und y liefern: die Geraden, die sie darstellen, sind ja parallel oder identisch. Zu diesem Ergebnis kommt man, wenn man genau und konsequent nach dem Prinzip verfährt, nach welchem Kjeldahl seine Gleichungen aufgestellt hat.

Nun darf allerdings nicht ausser acht gelassen wer-

den, dass die Werte für p bezw. d und m einerseits und P bezw. D und M andrerseits verschiedenen Tabellen entnommen sind. (Man führt ja Bestimmungen des Reduktionsvermögens gegen beispielsweise 15 und 50 cm^3 Fehlingscher Lösung aus). Gleiche Mengen eines Zuckers reduzieren aber aus verschiedenen Mengen Fehlingscher Lösung nicht gleiche Mengen Kupfer. Dies will Kjeldahl auch bei seinen Gleichungen berücksichtigt wissen; dies bestätigt die Einführung der Werte p und P. Kjeldahls anderer Voraussetzung nach müsste aber P das n-fache von p sein. Zwei sich widersprechende Voraussetzungen sind es demnach, auf denen Kjeldahl seine Gleichungen aufgestellt hat.

Folglich müssen die Gleichungen falsch sein. Dass Kjeldahls eine Voraussetzung — siehe unter a — falsch ist, möchte ich noch durch ein Beispiel aus seiner Tabelle erhärten. Nach der Tabelle entsprechen

4 mg Dextrose 9 mg Cu und
40 mg „ 80 mg Cu.

Nach Kjeldahls Schlussfolgerung entsprechen

d mg Dextrose	p mg Cu
1 „ „	$\frac{p}{d}$ „ „
x „ „	$\frac{p}{d}x$ „ „

Setzt man x der Reihe nach 1, 2, 3 usw. usw., so erhält man

1 mg Dextrose entsprechen	$\frac{p}{d}$ mg Cu
2 „ „ „	$\frac{p}{d} \cdot 2$ „ „
3 „ „ „	$\frac{p}{d} \cdot 3$ „ „
u. s. w.	u. s. w.

Wenn 4 mg Dextrose 9 mg Cu entsprechen, so müssten dieser Schlussfolgerung nach 40 mg Dextrose 90 mg Cu entsprechen.

Kjeldahls Tabelle ist richtig, folglich ist seine Schlussfolgerung falsch. Wenn Kjeldahls Schlussfolgerung richtig wäre, wozu brauchte man dann eine Tabelle? Da Kjeldahl aber eine Tabelle aufgestellt hat, widerlegt er sich selbst.

Als Beleg für die angebliche Richtigkeit seiner Schlussfolgerung führt Kjeldahl sein Beispiel an. Ich habe das Beispiel mit der angegebenen Methode zur Bestimmung des Reduktionsvermögens nachgeprüft, und ich kann die Richtigkeit der von Kjeldahl erhaltenen Werte nur bestätigen. 30 cm^3 meiner Zuckerlösung enthielten 70,8 mg Dextrose und 110,2 mg Maltose. Diese 30 cm^3 gaben mit 30 cm^3 Fehlingscher Lösung 258,56 mg Cu (258,5 mg Cu nach Kjeldahl), entsprechend 140,2 mg Dextrose und 222,8 mg Maltose.

Nach Kjeldahls Rechnung fallen vom Cu auf:

$$\text{Dextrose } \frac{258.56 \cdot 70.8}{140.2} = 130.53 \text{ mg Cu}$$

und auf

$$\text{Maltose } \frac{258.56 \cdot 110.2}{222.8} = 127.86 \text{ mg Cu.}$$

Die Summe dieser Cu-Mengen beträgt 258,39 mg Cu.

Der hier erwähnte Fall ist aber nur eine Ausnahme. Nimmt man dieselbe Zuckermenge, aber 50 cm^3 Fehlingsche Lösung, so erhält man 267,2 mg Cu, entsprechend 129,4 mg Dextrose und 229,9 mg Maltose. Auf die Dextrose kommen dann 146,2 mg Cu, und auf die Maltose 128,1 mg Cu. Die Summe dieser Cu-Mengen beträgt 274,3 mg Cu statt 267,2 mg Cu.

Die folgende Tabelle diene noch als Beweis dafür, dass das Kjeldahlsche Beispiel ein Ausnahmefall ist.

Nr.	Dextrose mg	Maltose mg	Fehl.-Lös. cm^3	Cu mg	Alles Cu als Dextr. mg	Alles Cu als Malt. mg	Anteil d. Dextr. am Cu, mg	Anteil d. Malt. am Cu, mg	$Cu_d + Cu_m$ mg	Cu — (Cud+Cum) mg
1.	70.8	110.2	30	258.56	140.2	222.8	130.53	127 86	258.39	+ 0.17
2.	70.8	110 2	50	267.2	129.4	229.9	146.2	128.1	274.3	— 7.1
3.	24.1	104.5	30	169.2	83.2	138.8	49.0	127.3	176.3	— 7.1
4.	40.2	174.1	50	272.5	132.35	234.75	82.8	202.1	284.9	— 12.4
5	45.0	45.0	30	148.4	71.6	120.6	93.3	55.4	148.7	- 0.3
6.	75.0	75.0	50	246.0	117.8	210.6	156.6	87.6	244.2	+ 1.8
7.	15.0	30.0	15	63.45	30.7	49.7	31.0	38.3	69.3	+ 0.15
8.	45.0	90 0	50	198.4	92.7	168.0	96.3	106.3	202.6	— 4.2
9.	122.8	79.9	50	331.4	166.6	289.8	244.3	91.4	335.7	— 4.3

Die einzelnen Rubriken der Tabelle enthalten die angewandten Mengen Dextrose und Maltose, die zur Reduktion verwandte Fehlingsche Lösung in cm^3, das bei der Reduktion entstandene Kupfer, die dieser Kupfermenge nach der Tabelle entsprechenden Mengen Dextrose und Maltose, den — nach Kjeldahl — sich hieraus berechnenden Anteil der Dextrose und Maltose am Kupfer, die Summe hiervon und schliesslich die Differenz aus dem experimentell ermittelten Kupfer und dem berechneten.

Dafür, dass Kjeldahls Gleichungen nicht zum Ziele führen, möchte ich noch einige experimentelle Belege bringen. Die Versuche wie auch die Rechnung wurden genau nach Kjeldahls Angaben ausgeführt.

1. Ich stellte mir eine Lösung von Dextrose + Maltose in Wasser her, so dass 15 cm^3 dieser Lösung enthielten $x_0 = 24{,}1$ mg Dextrose und $y_0 = 104{,}5$ mg Maltose und bestimmte die Reduktion gegen 30 cm^3 Fehlingsche Lösung.

Ich erhielt $p = 169{,}2$ mg Cu, entsprechend $d = 83{,}2$ mg Dextrose und $m = 138{,}9$ mg Maltose.

Von derselben Lösung gaben

$$25 = 15 \cdot \frac{5}{3}\ cm^3 \left(n_1 = \frac{5}{3}\right)$$

gegen 50 cm³ Fehlingsche Lösung P = 272,5 mg Cu, entsprechend D = 132,35 mg Dextrose und M = 234,75 mg Maltose.

Setzt man diese Werte in die Kjeldahlschen Gleichungen ein, so erhält man

$$x = \frac{\frac{5}{3} \cdot 138.9 - 234.75}{5\left(\frac{138.9}{83.2} - \frac{234.75}{132.35}\right)}; \quad y = \frac{\frac{5}{3} \cdot 83.2 - 132.35}{5\left(\frac{82.3}{138.9} - \frac{132.35}{234.75}\right)}$$

$x = 30.574$; $y = 173.164$ statt
$x^0 = 24.1$ und $x_0 = 104.5$.

2. Eine andere Lösung enthielt in 15 cm³ $x_0 = 45$ mg Dextrose und $y_0 = 45$ mg Maltose.

Die Reduktion ergab gegen 30 cm³ Fehlingscher Lösung p = 148,4 mg Cu, entsprechend d = 71,6 mg Dextrose und m = 120,6 mg Maltose.

$25 = 15 \cdot \frac{5}{3}$ cm³ $\left(n = \frac{5}{3}\right)$ derselben Lösung lieferten gegen 50 cm³ Fehlingsche Lösung P = 246,0 mg Cu, entsprechend D = 117,8 mg Dextrose und M = 210,6 mg Maltose.

Hieraus berechnet sich

$x = 55{,}716$ und $x_0 = 45$ statt $y = 19{,}108$ und $y_0 = 45$.

3. Eine andere Zuckerlösung enthielt in 10 cm³ $x_0 = 15$ mg Dextrose und $y_0 = 30$ mg Maltose.

Die Reduktion ergab gegen 30 cm³ Fehlingsche Lösung p = 63,45 mg Cu, entsprechend d = 30,7 mg Dextrose und m = 49,7 mg Maltose.

$30 = 3 \cdot 10$ cm³ (n = 3) derselben Lösung reduzierten aus 50 cm³ Fehlingscher Lösung P = 198,4 mg Cu, entsprechend D = 92,7 mg Dextrose und M = 168,0 mg Maltose.

Hieraus berechnet sich

$x = 32575$ und $x_0 = 15.0$ statt $y = -0{,}349$ und $y_0 = 30.0$.

Würde beim Kupferreduktionsvermögen von Zuckerlösungen die Gesetzmässigkeit obwalten, welche K j e l d a h l bei der Aufstellung seiner Gleichungen einerseits stillschweigend angenommen hat, so hätte man in den 3 erwähnten Fällen erhalten müssen

$$x = y = \infty$$

Betrachtet man den Fall analytisch-geometrisch, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Jede lineare Gleichung mit 2 Unbekannten stellt eine Gerade dar. 2 lineare Gleichungen mit 2 Unbekannten auflösen, heisst die Koordination des Schnittpunktes der beiden durch sie dargestellten Geraden bestimmen. Aus

$$x = y = \infty$$

folgt, dass der Schnittpunkt der Geraden im Unendlichen liegt, d. h. dass die Geraden parallel sind, oder, dass der Winkel, unter dem sich die Geraden schneiden, 0^0 bezw. 180^0 beträgt.

Im folgenden soll dieser Winkel für die 3 oben erwähnten Fälle berechnet werden:

Die K j e l d a h l schen Gleichungen lassen sich leicht auf die Form bringen:

$$1.\quad \frac{x}{d} + \frac{y}{m} = 1$$

$$2.\quad \frac{x}{\frac{D}{n}} + \frac{y}{\frac{M}{n}} = 1.$$

Dies sind die Gleichungen von Geraden, deren Abschnitte auf der Abscisse und Ordinate d und m, bezw.

$$\frac{D}{n} \text{ und } \frac{M}{d} \text{ sind.}$$

Der Richtungskoeffizient der 1. Geraden ist mithin

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{m}{d}$$

und der der 2. Geraden

$$\operatorname{tg} \nu = -\frac{M}{D}$$

Der Winkel, den die Geraden miteinander bilden, ist dann

$$\varphi = \mu - \nu \ .$$

Für die 3 oben erwähnten Spezialfälle erhält man

$\mu_1 = 120^0\,55'\,16''$; $\mu_2 = 120^0\,41'\,50''$; $\mu_3 = 121^0\,42'\,13''$
$\nu_1 = 119^0\,24'\,50''$; $\nu_2 = 119^0\,13'\,14''$; $\nu_3 = 118^0\,53'\,22''$
$\varphi_1 = \quad 1^0\,30'\,26''$; $\varphi_2 = \quad 1^0\,28'\,36''$; $\varphi_3 = \quad 2^0\,48'\,51''$

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die Richtungskonstanten zweier zusammengehöriger Geraden (Gleichungen) annähernd gleich sind; folglich müssen die Geraden annähernd parallel sein, woraus weiter folgt, dass die Kupferreduktion der vorhandenen Zuckermenge annähernd proportional ist. Dieses Beispiel zeigt weiter, dass die Kjeldahlschen Gleichungen keine brauchbaren Werte für x und y liefern können.

Aus diesen Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Reduktionsvermögen ist keine exakt additive Eigenschaft im Sinne des Kjeldahlschen Beispiels, und die von Kjeldahl angenommene Proportionalität existiert nicht.

2. Die Lösung eines Gemisches verschiedener Zuckerarten verhält sich gegen verschiedene Mengen Fehlingscher Lösung nicht wie die Lösung nur eines Zuckers. Letztere gibt gegen verschiedene Mengen Fehlingscher Lösung stets das gleiche Resultat; — so lieferten z. B. 25 cm^3 einer Maltoselösung mit 15 cm^3 Fehlingscher Lösung 119,9 mg Cu, entsprechend 99,7 mg Maltose, und mit 50 cm^3 Fehlingscher Lösung 119,4 mg Cu, entsprechend 99,4 mg Maltose; — ein Zuckergemisch dagegen liefert gegen verschiedene Mengen Fehlingscher

Lösung verschiedene Werte. Dies geht klar hervor aus Beispiel 1 und 2 der Tabelle auf Seite 54 sowie aus folgenden Beispielen:

a) 15 cm^3 eines verdünnten Bierextraktes lieferten mit 30 cm^3 Fehlingscher Lösung 156,1 mg Cu, entsprechend 127,3 mg Maltose oder 75,8 mg Dextrose; mit 50 cm^3 Fehlingscher Lösung dagegen 154,4 mg Cu, entsprechend 129,5 mg Maltose oder 70,7 mg Dextrose.

Aus dem hier Erörterten erklären sich auch die Differenzen auf Seite 22.

b) J. Gatterbauer*) gibt an, dass das Reduktionsvermögen des Gallisins, von dem er nachgewiesen hat, dass es kein einheitlicher Körper ist, betrug:

α) mit 30 cm^3 Fehlingscher Lösung 38,68 %,

β) mit 50 cm^3 Fehlingscher Lösung 41,01 %.

3. Man kann also das Reduktionsvermögen gegen verschiedene Mengen Fehlingscher Lösung dazu benutzen, um nachzuweisen, ob eine reduzierende Substanz ein einheitlicher Körper ist oder ein Gemisch reduzierender Substanzen.

Soxhlet**) empfiehlt zum qualitativen Nachweis zweier Zuckerarten nebeneinander folgenden Weg:

Man bestimmt das Reduktionsvermögen

a) nach Soxhlet gegen Fehl. Lösung,

b) nach Sachsse gegen Jodquecksilberlösung oder nach Knapp gegen Cyanquecksilberlösung.

Stimmen die Werte überein, so liegt nur eine Zuckerart vor, weichen sie aber erheblich voneinander ab, mehrere.

Einfacher dürfte sich dieser Nachweis wie folgt gestalten:

Man bringt die Lösung der Substanz auf eine Kon-

*) Z. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genussmittel. 22. 1911. 71.

**) Journal f. prakt. Chemie. II. 21. 227.

zentration, die es erlaubt, mit dem gleichen Volumen Bestimmungen des Reduktionsvermögens gegen verschiedene Mengen Fehlingscher Lösung auszuführen. Bekommt man Werte, die innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen — bei der von mir angegebenen Methode 1 mg Cu —, so kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit, nicht aber mit absoluter Sicherheit annehmen, dass die Lösung die eines einheitlichen reduzierenden Körpers ist, weichen dagegen die Werte relativ beträchtlich voneinander ab, so kann man mit Bestimmtheit behaupten, dass man es mit einer Lösung mehrerer reduzierender Substanzen zu tun hat.

Je grösser die Differenz zwischen 2 solchen Bestimmungen ist, um so grösser ist auch der Unterschied zwischen den Reduktionsvermögen der betreffenden reduzierenden Substanzen.

Annähernd quantitative Bestimmung zweier Zuckerarten nebeneinander.

Das optische Drehungsvermögen der Zuckerarten ist im Gegensatz zu deren Kupferreduktionsvermögen eine ausgesprochen additive Eigenschaft: wenn eine Zuckerlösung einen Zucker enthält, der für sich allein die Ebene des polarisierten Lichtes um beispielsweise α^0 nach rechts drehen würde, und einen anderen Zucker, der sie ebenfalls allein um β^0 nach rechts drehen würde, so ist die Drehung dieser Lösung $(\alpha^0 + \beta^0)$ nach rechts.

Das Kupferreduktionsvermögen dagegen ist nur eine annähernd additive Eigenschaft. Dies geht deutlich aus der letzten Tabelle hervor: mitunter ist das berechnete Kupfer gleich dem tatsächlich reduzierten, mitunter zeigen sich aber auch mehr oder weniger beträchtliche Abweichungen. Das ausgesprochen additive optische Drehungsvermögen und das annähernd additive Kupferreduktions-

vermögen der Zuckerarten habe ich benutzt, um 2 Zuckerarten annähernd quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

Enthält eine Lösung 2 Zuckerarten nebeneinander — aber auch nur diese und keine weitere Trockensubstanz —, und ist das spezifische Drehungsvermögen dieser Zuckerarten bekannt, so lassen sie sich in einfacher Weise so nebeneinander bestimmen, indem man

1. pyknometrisch die Trockensubstanz (Extrakt) bestimmt,
2. die optische Drehung.

Angenommen, die Lösung enthalte x% vom Zucker A und y% vom Zucker B, ferner s% Trockensubstanz.

Dann gilt die Gleichung:

$$\text{I. } x + y = s.$$

Das spezifische Drehungsvermögen des Zuckers A sei $[\alpha]$, sein Anteil an der Gesamtdrehung α^0, das spezifische Drehungsvermögen des Zuckers B sei $[\beta]$, sein Anteil an der Gesamtdrehung β^0.

Dann ist

$$\text{a) } [\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{x\,l} \text{ und } \quad \text{b) } [\beta] = \frac{100\,\beta}{y\,l} \text{ oder}$$

$$\alpha = \frac{x\,l\,[\alpha]}{100} \text{ und } \qquad \beta = \frac{y\,l\,[\beta]}{100},$$

wenn l die Länge des Polarisationsrohres in dcm bedeutet. Die abgelesene Drehung sei ε.

Dann ist

$$\alpha + \beta = \varepsilon \text{ oder}$$

$$\frac{x\,l\,[\alpha]}{100} + \frac{y\,l\,[\beta]}{100} \varepsilon \text{ oder}$$

$$\text{II. } [\alpha]\,x + [\beta]\,y = \frac{100\,\varepsilon}{l}.$$

Aus Gleichung I. und II. lassen sich x und y berechnen

Enthält aber eine Lösung ausser den beiden Zuckern A und B noch optisch inaktive, Fehlingsche Lösung nicht

reduzierende Substanz, so ist die oben angeführte Bestimmung unbrauchbar, da nur noch den Bedingungen der Gleichung II. genügt wird, aber nicht mehr denen der Gleichung I.

Für besagten Fall habe ich Gleichung I. durch eine andere ersetzt, die auf der annähernd additiven Eigenschaft der Kupferreduktion von 2 Zuckerarten basiert: durch die erste K j e l d a h l sche Gleichung.

Die Einführung dieser Gleichung bedingt, dass die angegebene Methode nur eine Näherungsmethode ist.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens darf die zu verwendende Lösung höchstens 1% reduzierende Substanz enthalten. Nach der Annahme enthält sie davon $(x + y)$ %.

Um die Lösung 1%ig oder kleiner als 1%ig für reduzierende Substanz zu machen, muss man den $n \geq (x + y)$ten Teil von 100 cm³ der zu analysierenden Lösung nehmen und auf 100 cm³ mit Wasser auffüllen (n ermittelt man durch saccharometrische Bestimmung der Trockensubstanz). Diese 100 cm³ enthalten dann $\frac{x+y}{n}$ g Zucker. Von diesen 100 cm³ werden je 25 cm³ zur Bestimmung der Reduktion verwendet oder

$$\frac{x+y}{4n}\,g = \left(\frac{x}{4n} + \frac{y}{4n}\right) g \text{ Zucker.}$$

Diese reduzieren k g Cu.

Diese k g Cu entsprechen nach der K j e l d a h l schen Tabelle

a g des Zuckers A und
b g des Zuckers B.

Der Anteil des Zuckers A an der Reduktion ist dann $\frac{k \cdot x}{a \cdot 4n}$, der des Zuckers B: $\frac{k\,y}{b\,4n}$.

die Summe beider ist annähernd gleich k.

$$\frac{k \cdot x}{a \cdot 4n} + \frac{k \cdot y}{b \cdot 4n} = k \text{ oder}$$

$$\text{Ia.} \quad bx + ay = 4n\,ab.$$

Man hat also die experimentell zu ermittelnden Werte für ε, a und b, sowie n, neben den konstanten Werten für $[\alpha]$, $[\beta]$ und l in folgende Gleichungen bezw. in deren Wurzeln einzusetzen:

$$\text{I.} \quad l[\alpha]x + l[\beta]y - 100\,\varepsilon = 0$$
$$\text{II.} \quad bx + ay - 4nab = 0,$$

woraus sich berechnet:

$$x = \frac{100\,\varepsilon - 4\,n\,l\,b\,[\beta]}{a\,[\alpha] - b\,[\beta]} \cdot \frac{a}{l}$$

$$y = \frac{4\,n\,l\,a\,[\alpha] - 100\,\varepsilon}{a\,[\alpha] - b\,[\beta]} \cdot \frac{b}{l}.$$

Die folgenden Beispiele mögen die Brauchbarkeit dieser Methode veranschaulichen.

Eine Zuckerlösung enthielt $x_0 = 1{,}416\%$ Dextrose und $y_0 = 2{,}204\%$ Maltose. Die Drehung betrug fürs 1 dcm Rohr $\varepsilon = 3{,}774\,^0$, die Reduktion k = 258,56 mg Cu entsprechend a = 0,1402 g Dextrose und b = 2228 g Maltose für n = 5.

Hieraus berechnet sich x = 1,409% Dextrose und y = 2,2036% Maltose, welche Werte gut mit den theoretischen übereinstimmen.

Bestimmt man von Lösungen reiner Maltose und reiner Dextrose, deren prozentuale Zusammensetzung bekannt ist, das reduzierte Kupfer und berechnet daraus den Anteil eines jeden Zuckers an der Reduktion, so findet man, dass die Differenz aus dem experimentell ermittelten Kupfer und der Summe der nach Kjeldahl berechneten Kupferanteile der beiden Zuckerarten ($Cu - [Cu_d + Cu_m]$) verschiedene Werte annimmt.

Bestimmt man andrerseits nach der angegebenen Methode den Prozentgehalt der Zuckerlösung an Dextrose

und Maltose, so findet man, dass die Differenz aus dem tatsächlich vorhandenen Zucker und dem nach der angegebenen Methode ermittelten Zucker in Prozenten — $(x_0 - x)$ bezw. $(y_0 - y)$ — dem absoluten Werte nach um so grösser ist, je grösser die Differenz $Cu - (Cu_x + Cu_y)$ ist. Die folgende Tabelle soll dies veranschaulichen sowie Aufschluss über die Zuverlässigkeit der Methode geben.

ε l = 1 dem	k n = 5	Cu — (Cu_x + Cu_y)	$x_0 - x$ %	$y_0 - y$ %	x_0 %	y_0 %
3.774	0.25856	+ 0.17	0.007	0.0004	1.416	2.204
3.127	0.1692	— 7.1	— 0.0346	0.0906	0.482	2.090
5·230	0.2725	— 12.4	0.1645	— 0.0777	0.804	3.482
3.487	0.3314	— 4.3	0.0549	— 0.0212	2.456	1 598
1.710	0.1484	— 0,3	0.0033	— 0.0015	0.900	0.900
2.950	0.1984	— 4.2	0.0510	— 0.0212	0.900	1.800
7.500	0.1690	—	0.1141	— 0.0443	0.1867	5.3832

Aus der Tabelle lässt sich der wesentliche Schluss ziehen, dass die Zuverlässigkeit der Methode zu wünschen übrig lässt, wenn die Menge des einen Zuckers klein ist im Vergleich zu der des anderen.

Nach dem eben Erörterten sollte man meinen, dass auch 3 verschiedene Zuckerarten, vorausgesetzt, dass sie allein, ohne irgendwelche Beimengungen, vorliegen, sich quantitativ bestimmen lassen, wenn man ermittelt:

1. die Gesamttrockensubstenz s (in %),
2. die optische Drehung
3. das reduzierte Kupfer k, bezw. den Anteil der einzelnen Zuckerarten daran.

Analog den obigen Gleichungen käme man dann zu folgenden:

1. $x + y + z = s.$
2. $[\alpha]x + [\beta]y + [\gamma]x = 100\,\varepsilon$ $(l = 1\ dcm)$
3. $bcx + acy + abx = 4nabc.$

Die experimentelle Bestätigung hierfür konnte nicht

mehr erbracht werden. Wenn 3 verschiedene Zuckerarten vorliegen, ist das Kupferreduktionsvermögen keine annähernd additive Eigenschaft mehr; Gleichung 3 besteht demnach zu Unrecht.

Uber die quantitative Untersuchung des Bierextraktes mittels Bestimmung der Drehung, der Reduktion und der Vergärbarkeit.

Es liegt nahe, zu versuchen, einen Einblick in die quantitative Zusammensetzung des Bierextraktes zu bekommen, indem man die Drehung, das Reduktionsvermögen sowie die Pentosane bestimmt:

1. vom Bierextrakt,
2. vom invertierten Bierextrakt,
3. vom invertierten, endvergorenen Bierextrakt,
4. vom endvergorenen Bierextrakt,
5. vom endvergorenen, invertierten Bierextrakt,
6. vom endvergorenen, invertierten und wieder endvergorenen Bierextrakt.

Aus dem bisher Erörterten, insbesondere über das Reduktionsvermögen einfacher und zusammengesetzter Zuckerlösungen, lässt sich vermuten, dass auf diesem Wege kaum zu einwandfreien Resultaten zu gelangen ist. Meine Untersuchungen haben diese Vermutung nur bestätigt.

Auf Grund des aus meinen Versuchen resultierenden Zahlenmaterials liesse sich wohl manche Ansicht über die Natur der vergärbaren und unvergärbaren Substanz des Bierextraktes aufstellen; ich bin aber zu der Überzeugung gekommen, dass mittels der uns heute zur Verfügung stehenden und heute üblichen Arbeits- und Untersuchungsmethoden sich keine stichhaltigen Behauptungen über die

Natur der Kohlehydrate des Bierextraktes aufstellen lassen.

Erwähnt sei nur, dass die quantitativen Pentosanbestimmungen nach Tollens, die mit dem wie eben angegeben behandelten Bierextrakt vorgenommen wurden, innerhalb der — durch die mitunter nicht einfache Arbeitsweise bedingten — Fehlergrenze gut übereinstimmten.

Dies bestätigt die bekannte Tatsache, dass Pentosane und Pentosen durch Bierhefe nicht vergoren werden.

Im folgenden beschränke ich mich darauf, einige Beobachtungen mitzuteilen, die ich gemacht habe:

1. im Anschluss an die Inversion des Bierextraktes,
2. im Anschluss an die Vergärbarkeit des Bierextraktes.

Über die Inversion des Bierextraktes.

Das übliche Verfahren, den Bierextrakt zu hydrolysieren, besteht darin, dass man 100 cm^3 Bierextrakt (wirklichen Extrakt) mit 15 cm^3 HCl vom spezifischen Gewicht s = 1,125 und mit 100 cm^3 destilliertem Wasser versetzt, 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, das Ganze dann in einem 500 cm^3-Kolben spült, mit Natronlauge neutralisiert, bis zur Marke mit Wasser auffüllt und schliesslich das Reduktionsvermögen bestimmt.

Will man den hydrolysierten Bierextrakt aber vergären, so erweist sich die Inversion mit Salzsäure als unbrauchbar.

Es erschien mir daher ratsamer, mit Schwefelsäure zu hydrolysieren, da sich diese nach der Inversion leicht mit Bariumkarbonat quantitativ entfernen lässt, ohne dass man dadurch lösliche Salze in den Bierextrakt bringt, welche eventuell störend wirken könnten. Ich änderte die übliche Inversionsmethode dahin ab, dass ich statt 15 cm^3 HCl (s = 1,125) 15 cm^3 H_2SO_4 (1 : 3) nahm und 5 Stunden im

kochenden Wasserbad erhitzte. Ein längeres Erhitzen ist notwendig wegen der geringeren elektrolytischen Dissociation der Schwefelsäure. Die folgenden Zahlen mögen bestätigen, dass bei 5 stündigem Erhitzen mit Schwefelsäure die Hydrolyse vollständig beendet ist.

Zur Bestimmung der Reduktion wurde stets die gleiche Menge Bierextrakt und die gleiche Menge Fehlingsche Lösung verwendet.

1. 100 cm^3 Bierextrakt mit H_2SO_4 (1 : 3) invertiert 4 Stunden lang, lieferten 8,756 g Cu.

2. 100 cm^3 Bierextrakt mit H_2SO_4 (1 : 3) invertiert 5 Stunden lang, lieferten 9,134 g Cu.

3. 100 cm^3 Bierextrakt mit HCl (s = 1,125) invertiert 3 Stunden lang, lieferten 9,134 g Cu.

Folgende Tabelle, welche die Resultate von Versuchen enthält, welche mit verschiedenen Münchener Bieren, hellen und dunklen, vorgenommen wurden, möge noch erkennen lassen, dass 5 Stunden langes Erhitzen mit H_2SO_4 (1 : 3) hinreichend ist zur vollständigen Hydrolyse des Bierextraktes.

100 cm^3 Bierextrakt Nr.	3h invertiert mit HCl	5h invertiert mit H_2SO_4	6h invertiert mit H_2SO_4
I. dunkel	9.13	9.13	9.13
Ia. hell	8.47	8.47	8.47
II. dunkel	11.18	11.18	11.18
III. dunkel	12.05	12.05	12.05
IV. dunkel	9.41	9.41	9.41

Im folgenden seien noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die ich im Anschluss an meine Inversionsversuche gemacht habe.

Mit Schwefelsäure invertierter und mit Tierkohle entfärbter Bierextrakt enthielt, der Bestimmung des Reduktionsvermögens zufolge, 4,848% Dextrose. Die Drehung

betrug im Mittel $\alpha = 4{,}858^0$ nach rechts ($l = 2$ dcm). Nimmt man das spez. Drehungsvermögen der Dextrose zu $[\alpha]_D = 52{,}5^0$ an, und setzt man voraus, dass der invertierte Bierextrakt nur mehr die 4,848% Dextrose als optisch aktive Substanz enthält, so berechnet sich die nach diesen Daten zu erwartende Drehung α_1 aus folgender Gleichung:

$$52{,}5 = \frac{100 \cdot \alpha_1}{2 \cdot 4.848} \text{ zu}$$

$$\alpha_1 = 4.708^0$$

Zwischen der tatsächlich beobachteten und der zu erwartenden Drehung besteht demnach nur eine Differenz von 9′.

Dies bestätigt die bekannte Tatsache, dass nach der Inversion der Bierextrakt fast ausschliesslich (neben wenig Pentosen) aus Dextrose besteht.

Wurde aber der mit H_2SO_4 invertierte Bierextrakt mit Bariumkarbonat vor der Bestimmung der Drehung neutralisiert, so war die der Reduktion nach zu erwartende Drehung nicht mehr gleich der beobachteten.

Hierfür ein Beispiel:

Aus der Bestimmung des Reduktionsvermögens ergab sich, dass der invertierte Bierextrakt 4,864% Dextrose enthielt. Diesem Gehalt an Dextrose entspricht im 2 dcm-Rohr eine Drehung von $\alpha_1 = 5{,}1072^0$ nach rechts. Abgelesen wurde dagegen eine Drehung von $2{,}0333^0$. Bemerkt sei, dass mit $BaCO_3$ in der Hitze neutralisiert wurde, und dass schliesslich ein kleiner Überschuss von Bariumkarbonat vorhanden war.

Um die Ursache dieser Abnahme der Rechtsdrehung festzustellen, wurden systematische Versuche mit reiner Dextrose angestellt.

1. Zirka 2,5 g Dextrose wurden mit 200 cm^3 Wasser und 15 cm^3 H_2SO_4 (1:3) versetzt, 5 Stunden im sieden-

den Wasserbad erhitzt, mit gefälltem Bariumkarbonat versetzt bis zur neutralen Reaktion mit Lakmus, filtriert und eingedampft auf 50 cm^3.

Die Drehung betrug im 2 dcm-Rohr 2,6 ^{0}.

Die Reduktion ergab für die Lösung einen Gehalt an Dextrose von 4%.

Hieraus berechnet sich die spezifische Drehung zu $[\alpha]_D = 32{,}5^0$.

2. Zirka 2,5 g Dextrose wurden wie oben behandelt. Die Drehung betrug 2,875 ^{0}. Aus der Reduktion berechnete sich der Gehalt der Lösung an Dextrose zu 4,328%. Die spez. Drehung erhält man hieraus zu $[\alpha]_D = 43.2^0$.

3. In einem weiteren Fall berechnete sich die spez. Drehung bei analoger Behandlung der Dextrose zu $[\alpha]_D = 36^0$.

Um festzustellen, ob das Erhitzen mit Schwefelsäure diese Veränderung mitbedingt, wurde

4. Dextrose wie oben 10 Stunden mit H_2SO_4 erhitzt und dann behandelt wie vordem. Aus Reduktion und Drehung wurde berechnet $[\alpha]_D = 36{,}6^0$.

5. Wurde 15 Stunden mit H_2SO_4 erhitzt und behandelt wie bisher, so erhielt man $[\alpha]_D = 39^0$.

6. 5 g Dextrose wurden mit 200 cm^3 Wasser und 15 cm^3 H_2SO_4 (1 : 3) versetzt und mit der berechneten Menge Bariumkarbonat (etwa 14 g), welches vorher durch ein äusserst feinmaschiges Sieb getrieben worden war, fast neutralisiert: die Lösung zeigte gerade noch saure Reaktion. Aus Drehung und Reduktion wurde berechnet $[\alpha]_D = 53.1^0$.

Hier war demnach keine Veränderung der Dextrose eingetreten.

7. 5 g Dextrose wurden in 200 cm^3 Wasser gelöst, dann mit 15 g des feinpulverisierten, gefällten Bariumkarbonats versetzt, 5 Stunden erhitzt, und schliesslich

wurde soviel H_2SO_4 (1 : 3) hinzugegeben, dass die Lösung schwach sauer reagierte.

Aus Drehung und Reduktionsvermögen ergab sich für die spez. Drehung der also behandelten Dextrose

$$[\alpha]_D = 9{,}84^0.$$

Bariumkarbonat reagiert in feiner, wässeriger Suspension schwach alkalisch. Um festzustellen, ob die alkalische Reaktion für die Veränderung der Dextrose verantwortlich zu machen ist, wiederholte ich Versuch 7 mit der Abänderung, dass ich

8. statt der 15 g $BaCO_3$ 1 cm^3 konz. Natronlauge verwandte. Hatte schon durch das Kochen mit Bariumkarbonat die Lösung eine schwach gelbe Färbung angenommen, so trat diese nach der Behandlung mit Natronlauge noch intensiver hervor. Aus Drehung und Reduktion berechnete sich die spez. Drehung des Reaktionsproduktes zu $[\alpha]_D = -8{,}3^0$.

Hierdurch dürfte erwiesen sein, dass nur die alkalische Reaktion in der Lösung der Dextrose deren Veränderung bedingt.

9. Um festzustellen, ob diese Veränderung der Dextrose momentan oder erst durch längeres Erwärmen mit Bariumkarbonat bewirkt wird, versetzte ich 5 g Dextrose mit Wasser und Bariumkarbonat wie bei 7., kochte schnell auf und neutralisierte sofort. Ich erhielt für die spez. Drehung den Wert $[\alpha]_D = 50{,}2^0$.

Diese geringe Abnahme der spez. Drehung zeigt, dass nur nach längerer Einwirkung des Bariumkarbonats die Dextrose in weitergehendem Masse verändert wird.

Da Bariumkarbonat alkalisch reagiert, wenn auch nur äusserst schwach, ist mit Gewissheit anzunehmen, dass die Dextrose unter dem Einfluss der wenigen Hydroxylionen, die in einer wässrigen Suspension von Bariumkarbonat vorhanden sind, eine intramolekulare Umlagerung

erleidet, wie Lobry de Bruyn und van Ekenstein*) für verdünnte Alkalien, Erdalkalien, Ammoniak und einige Alkalisalze schwacher Säuren dargetan haben. Hiernach geht Dextrose in Fruktose und Mannose über, ein eigentliches Gleichgewicht tritt aber dabei niemals auf, weil gleichzeitig noch eine Umsetzung in eine oder mehrere Säuren stattfindet, welche störend wirkt.

Dass Bariumkarbonat diese Umlagerung auch bewirkt, haben Lobry de Bruyn und van Ekenstein nicht konstatiert.

Ich halte die Kenntnis dieser Tatsache für wesentlich, da bei Laboratoriumsarbeiten Zuckerarten mitunter mit Säuren behandelt und dann wieder mit Bariumkarbonat oder Kalciumkarbonat neutralisiert werden. Dies geschieht fast immer in der Hitze; auch lässt sich die Neutralität der betreffenden Lösung meistens erst dann erkennen, wenn schon ein geringer Überschuss des Neutralisierungsmittels vorhanden ist: beides Umstände, welche die Umlagerung beschleunigen.

Und nach einer derartigen Arbeitsweise hat man schliesslich nicht mehr die Lösung eines Zuckers, sondern eine Lösung von 3 Zuckerarten, ein Umstand, der zu Trugschlüssen Veranlassung geben muss.

Über die Vergärbarkeit des Bierextraktes.

H. Elion hat in seiner Arbeit: „Über die Zusammensetzung von Würze und Bier“ *) einwandfrei nachgewiesen, dass von Hefe fast ausschliesslich Maltose vergoren wird und dass die in Würze und Bier vorhandene Maltose

---

*) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. 1895. 14. 156 und 203. Berichte 28.s; 3078.

Z. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie. 1895. 45; 949 und 1090 1896, 46, 699; 1897, 47, 1026.

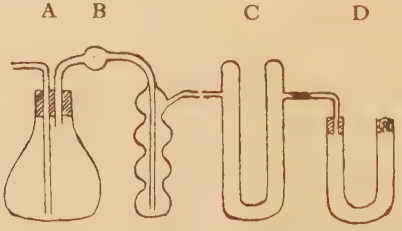
**) Z. f. angewandte Chemie, 1890. S. 291.

exakt nur durch Gärung nachgewiesen werden kann. Die Bestimmung der Kupferreduktion liefere ganz unzuverlässige Werte. Die Begründung dafür, warum die Kupferreduktion keine brauchbaren Werte liefern kann, habe ich bereits erbracht.

Ich habe nun eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglichen soll, schnell und exakt den Maltosegehalt von Würze und Bier zu bestimmen.

Meine ersten Versuche liefen dahin aus, durch direkte Extraktbestimmung vor und nach der Gärung und durch Bestimmung der bei der Gärung entstehenden Kohlensäure einen Faktor zu ermitteln, der, mit dem Gewichte der bei der Gärung entstandenen Kohlensäure multipliziert, die vergorene Maltose angibt. Die Versuche scheiterten daran, dass sich die Kohlensäure nicht genau genug bestimmen liess.

Der Versuch war wie folgt ausgeführt worden:



In einen Kolben von 200 cm^3 Inhalt wurden 100 cm^3 CO_2-freies steriles Bier gebracht, welches mittels einer Kapillare mit Reinhefe geimpft wurde. Der Kolben wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das Rohr A enthielt zum Durchsaugen von Luft nach beendeter Gärung und in dessen anderer Bohrung sich der mit konz. H_2SO_4 beschickte Gäraufsatz befand. Das Ganze war auf 1 mg genau tariert worden. An den Gäraufsatz wurde zur Aufnahme der entweichenden Kohlensäure ein tariertes Natronkalkrohr angeschlossen und an

dieses wiederum ein kleines, halb mit Chlorkalzium, halb mit Natronkalk beschicktes U-Rohr zur Aufnahme der Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft. Nach beendeter Gärung wurde durch den Apparat von A bis C 1,5 l getrocknete, kohlensäurefreie Luft gesaugt, dann der Gärkolben mit Aufsatz und das Natronkalkrohr gewogen. Aus der Gewichtsabnahme des Gärkolbens bezw. der Gewichtszunahme des Natronkalkrohres wurde die Kohlensäure bestimmt. Das Resultat von 4 Parallelversuchen war folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	
Gewichtszunahme	0.6028	0.4907	0.5180	0.6309	g
Gewichtsabnahme	0.5279	0.5293	0.5589	0.5877	g
Vergorene Maltose (Extraktdtfferenz)	1.09	1.12	1.11	1.14	g

Diese Versuche und eine grosse Reihe anderer, die mit 25 cm³ Bier in kleinen Gärkolben vorgenommen wurden, haben mich gelehrt, dass sich die Gärungskohlensäure mit einfachen, dem Praktiker zugänglichen Mitteln nicht exakt bestimmen lässt. Um die vergärbare Substanz = Maltose zu bestimmen, bleibt demnach nichts weiter übrig, als die Extraktdifferenz aus dem Ektrakt vor und nach der Gärung zu ermitteln.

Ich habe die besten Resultate folgendermassen erzielt: Der Extrakt wurde pyknometrisch bestimmt mittels des Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers unter Benützung der Elionschen Tabelle.*) Die Differenz zwischen 2 Parallelbestimmungen betrug maximal 0,02%. Die Vergärung wurde in dem oben beschriebenen Gärkolben vorgenommen mit 100 cm³ entkohlensäuretem, nicht sterilisiertem Bier und 1 g frischer Brauerei-Presshefe. Nach 2—3 Tagen war die Gärung beendet, — wenn man mit Spuren

*) Z. f. angewandte Chemie 1890, S. 294.

einer Reinhefe arbeitet, dauert es 8—10 Tage —, hatte sich die Hefe fest zu Boden gesetzt und war das Bier vollkommen blank. Parallelversuche, die mit verschiedenen Bieren vorgenommen wurden, stimmten unter sich gut überein, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Bier Nr.	Extrakt vor der Gärung	Extrakt nach der Gärung				Maltose %
		1.	2.	3.	4.	
I. dunkel	5.867	5.10	5.13	5.12	—	0.75
Ia. dunkel	5.90	5.02	5.06	5.05	5.06	0.85
I. hell	4.81	3.89	3.92	3.86	3.92	0.91
II. dunkel	5.16	4.71	4.69	—	—	0.46
III. dunkel	6.94	5.025	4.99	—	—	1.93

Die Bestimmung des wirklichen Extraktes vor wie nach der Gärung habe ich so ausgeführt:

Ein 100 cm^3 fassendes Bechergläschen wurde etwa zur Hälfte mit Bier gefüllt, auf einer feinen Tarierwage auf 0,01 g genau gewogen und dann in ein siedendes Wasserbad gehängt. Wenn nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden das Bier auf etwa 15 cm^3 eingedampft war, wurde mit destilliertem Wasser exakt zum ursprünglichen Gewicht aufgefüllt und dann vom Extrakt im etwa 7—8 cm^3 fassenden Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer die Bestimmung des spez. Gewichtes bei 15° C vorgenommen. Ich bevorzuge für Extraktbestimmungen das Sprengel-Ostwaldsche Pyknometer, weil es wegen seines kleinen Volumens in 10—15 Minuten die gewünschte Temperatur angenommen hat, und weil es nach einiger Übung schneller und genauer als das übliche 50 cm^3 fassende Pyknometer einzustellen ist: Man saugt mit einem Streifen Filtrierpapier am nichtmarkierten Kapillarrohr soviel vom Extrakt ab, bis der Meniskus im anderen Kapillarrohr die Marke erreicht hat.

Zusammenfassung.

I. Die Bierdextrine lassen sich weder durch Dialyse noch durch Ultrafiltration von den übrigen Bestandteilen des Bierextraktes trennen. Dextrose dagegen diffundiert fast vollständig ins erste Dialysat.

II. Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens habe ich die massanalytische Bertrandsche und die gewichtsanalytische Kjieldahlsche Methode kombiniert, von der Kjeldahlschen die Ausführung und von der Bertrandschen die Bestimmung der Reduktion benutzend. Die so kombinierte Methode liefert dieselben genauen Werte wie die Kjeldahlsche in bedeutend kürzerer Zeit.

III. habe ich nachgewiesen, dass Kjeldahls Methode zur quantitativen Bestimmung zweier Zucker nebeneinander allein mittels des Reduktionsvermögens praktisch nicht zum Ziele führt und theoretisch betrachtet auf falscher Basis aufgebaut ist.

IV. Ich habe eine Näherungsmethode ausgearbeitet, 2 Zuckerarten unter Benutzung des Drehungs- und des Reduktionsvermögens quantitativ nebeneinander zu bestimmen, auch wenn sie neben optisch inaktiver, nicht reduzierender Substanz sich in Lösung befinden.

V. Bariumkarbonat — wie überhaupt die Karbonate der Erdalkalien — bewirkt bei Glukose eine Abnahme der Drehung. (Lobry de Bruyn-van Ekensteinsche Umlagerung.)

VI. habe ich die Ausführung einer Bestimmung des vergärbaren Zuckers im Bierextrakt mitgeteilt.

Anhang.

Verzeichnis der Literatur über die Stärkeabbauprodukte.

A. Bau, Wochenschrift für Brauerei 1893, 1.

Biot u. Persoz, Annales de Chimie et de Physique [2] 52, 72.

Bouillon-Lagrange und Vauquelin, Bull. Pharm. 3. 54. 395.

Brown, Morris, Heron, Ann. de Chim. et Pharm. 199, 145; 231, 72. — Z. f. d. ges. Brauwesen 1880, 31; 1885, 360.

Brown u. Morris, Trans. Labor. Club III. 4. 1890. — Transactions of the Institute of Brewing. V. 133. — Z. f. d. ges. Brauwesen 1892, 384. — From the Transactions of the Chem. Society. Brewing Trade Review. 1895. — Handbuch der Brauwissenschaft (deutsch von Windisch) 1893.

Brücke, Wiener Akad. Berichte [3] 65, 126.

Dierssen, Z. f. angewandte Chemie 1903, 122.

Dubrunfaut, Ann. de Chim. et de Phys. 11, 379.

Fritsche, Poggendorfs Annalen 1834. 129.

Griessmayer, Annalen 140, 40. — Z. f. d. ges. Brauwesen 1871, 55.

Grüters, Z. f. angewandte Chemie 1904, 1169.

Herzfeld, Berichte 12, 2120.

Herzfeld, Über Maltodextrin. Inaugural-Dissertation. Halle 1879. — Z. f. d. ges. Brauwesen. 1879, 449.

E. Jalowetz, Mitteilungen der Österreich. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien. 1892. Heft V.

Kirchhoff, Schweiggers Journal 4. 108.

Kirchhoff, Schweiggers Journal. 14. 389.

Lintner u. Düll, Chemiker-Zeitung 1892, 1178. — Wochenschrift für Brauerei 1892, 9, 1034. — Berichte 1893, 2533. — Z. f. d. ges. Brauwesen 1891, 281; 1892, 6 u. 145; 1893, 451; 1894, 339 u. 378.

von Mehring, Z. f. physiol. Chem. Band V, Heft 2 u. 3.

Musculus, Annales de Chimie et de Physique [3] 60, 202. [4] 6, 177.
Musculus u. Gruber, Bull. Soc. Chim. 30, 54. — Z. f. d. ges. Brauwesen 1878, 394.
Nägeli, Beiträge zur Kenntnis der Stärkegruppe. 1874, S. 104.
Ost, Chem.-Zeitg. 1895, 1501; — Z. f. d. ges. Brauwesen 1897, 132. — Z. f. angewandte Chemie 1904, 1663.
Payen, Annales de Chimie et de Physique [2] 61, 355; 65, 225.
Payen, Comptes rendus 54, 194; 50, 785; 53, 1217; Annales de Chimie et de Physique [4] 4, 286; 7, 382.
E. Prior, Chemie und Physiologie des Malzes u. Bieres. 1896, S. 438.
Prior, Bayr. Brauerjournal 1896, 157.
Reinke, Wochenschrift für Brauerei 1892, 620.
Respail, Annales des Sciences naturelles 6. 334.
Scheibler u. Mittelmeier, Berichte 1893, 2930. — Z. f. d. ges. Brauwesen 1890, 508; 1895, 194.
Schulze, Berichte 7, 1047.
Schwarzer, Journ. für prakt. Chemie. Neue Folge I. 212.
O'Sullivan, Journ. of the Chem. Society 1879, 770.
O'Sullivan, Journ. of the Chem. Society 25, 579.
O'Sullivan, Journ. of the Chem. Society [2] 10, 579; [3] 1, 178; 2, 125.
Ulrich, Z. f. d. ges. Brauwesen 1896, 30.
Vogel, Schweiggers Journal 5. 80.